АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVI

1
ВЫПУСК

ЯНВАРЬ
1952

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXVI, 1952 г.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР


ČESKOSLOVENSKO-SOVĚTSKÝ INSTITUT
V PRAZE

ОПТИМАЛЬНЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Е. Л. Кричевская

Температура является важнейшим фактором, определяющим интенсивность химических процессов. Для изолированной обратимой реакции с повышением температуры обычно резко увеличивается скорость как прямого, так и обратного процесса, и если реакция экзотермична, то каждой степени превращения соответствует оптимальная температура, при которой суммарная скорость реакции достигает максимума. Для эндотермической реакции с повышением температуры скорость прямой реакции возрастает относительно быстрее скорости обратной; поэтому эндотермические процессы желательно проводить при температурах, возможно более высоких (вплоть до тех пределов, когда контролирующей стадией становится диффузия реагентов или возникают какие-либо вредные побочные реакции).

Метод расчета оптимального температурного режима изолированных обратимых реакций был разработан Г. К. Боресковым и М. Г. Слинько [1] и автором [2].

Более сложным является определение оптимального температурного режима в случае протекания двух параллельных реакций, из которых лишь одна приводит к получению полезного продукта, а вторая является вредной, вызывающей излишнюю затрату исходных веществ.

Выбор температурного режима в первую очередь определяется соотношением энергии активации E_1 и E_2 полезной и вредной реакции. Если $E_1 > E_2$, то повышение температуры ускоряет первую реакцию в большей степени, чем вторую. В этом случае, так же как для изолированных обратимых реакций, процесс желательно вести в области возможно более высоких температур. Если же $E_1 < E_2$, то, как будет показано ниже, существует оптимальный температурный режим, при котором время, необходимое для достижения заданной степени превращения, будет минимальным.

Определим оптимальный температурный режим процесса, состоящего из двух практически необратимых реакций первого порядка:

$$A \rightarrow B, \tag{1}$$

$$A \rightarrow C, \tag{2}$$

первая из которых приводит к образованию полезного продукта, причем $E_1 < E_2$.

Уравнения скорости реакций (1) и (2):

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 (1 - x - y) = b_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} (1 - x - y) \tag{3}$$

$$\frac{dy}{d\tau} = k_2 (1 - x - y) = b_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} (1 - x - y), \tag{4}$$

здесь x — степень превращения вещества A в полезный продукт; y — степень превращения вещества A в побочный продукт; τ — время

реакции; k_1, k_2 — константы скорости реакций (1) и (2); b_1, b_2 — предэкспоненциальные множители; E_1, E_2 — энергии активации реакций (1) и (2).

С повышением температуры увеличиваются константы скорости обеих реакций, но так как $E_1 < E_2$, скорость второй реакции возрастает в большей степени, чем первой. Поэтому чем выше температура, тем меньше при данном x доля непрореагировавшего вещества $1 - x - y$. Оптимальным является такой температурный режим, при котором время реакции, необходимое для достижения желаемой степени превращения x_1, будет минимальным, т. е.

$$\tau = \int_0^{x_1} \frac{dx}{k_1 (1 - x - y)} = \min. \tag{5}$$

Введем обозначения:

$$m = \frac{E_2}{E_1}; \tag{6}$$

$$p = \frac{dy}{dx}; \tag{7}$$

$$B = b_1 \left(\frac{b_1}{b_2}\right)^{\frac{1}{m-1}}. \tag{8}$$

Из уравнений (3) и (4) находим

$$p = \frac{b_2}{b_1} e^{-\frac{(m-1) E_1}{RT}}, \tag{9}$$

$$k_1 = b_1 \left(\frac{b_1}{b_2}\right)^{\frac{1}{m-1}} p^{\frac{1}{m-1}} = Bp^{\frac{1}{m-1}}. \tag{10}$$

Тогда время реакции:

$$\tau = \int_0^{x_1} \frac{dx}{Bp^{\frac{1}{m-1}} (1 - x - y)}. \tag{11}$$

Условия минимума

$$\delta\tau = 0; \tag{12}$$

$$\delta^2\tau \geqslant 0. \tag{13}$$

Для нахождения оптимального температурного режима нужно определить вид функции $p = \varphi(x)$, дающей минимум интегралу (11). Эта задача является вариационной; решим ее при помощи уравнения Эйлера ([3], стр. 12):

$$\frac{d}{dx}\frac{\partial F}{\partial p} - \frac{\partial F}{\partial y} = 0. \tag{14}$$

Здесь F — подинтегральная функция в уравнении (11):

$$\frac{\partial F}{\partial p} = -\frac{1}{B(m-1)} \frac{1}{p^{\frac{1}{m-1}+1} (1 - x - y)}. \tag{15}$$

Определяя значения производных $\frac{d}{dx}\frac{\partial F}{\partial p}$ и $\frac{\partial F}{\partial y}$ и подставляя их в уравнение Эйлера, после некоторых преобразований находим

$$1 - x - y = \frac{m-1}{m}\frac{p}{p'}(1 + mp). \tag{16}$$

Дифференцируем (16) по x:

$$-(1 + p) = -\frac{m-1}{m}\frac{p''}{(p')^2}p(1 + mp) + \frac{m-1}{m}(1 + 2mp).$$

Отсюда получаем

$$\frac{p'' p}{(p')^2} = \frac{2m-1}{m-1}. \tag{17}$$

Вводя подстановку $p'' = p'\frac{dp'}{dp}$ и интегрируя (17) дважды, находим

$$x = \frac{m-1}{m}\frac{p_0}{p_0'}\left[1 - \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{-m}{m-1}}\right]. \tag{18}$$

Из уравнения (16), учитывая начальные условия $x = 0, y = 0, p = p_0$, определяем

$$\frac{m-1}{m}\frac{p_0}{p_0'} = \frac{1}{1 + mp_0}.$$

Уравнение (18) сводится к виду:

$$\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{m}{m-1}} = 1 - (1 + mp_0)x. \tag{19}$$

Согласно уравнению (9)

$$\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{m}{m-1}} = e^{-\frac{mE_1}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)}.$$

Отсюда получаем уравнение оптимальной температурной кривой:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R}{mE_1}\ln\left[1 - (1 + mp_0)x\right]. \tag{20}$$

Таким образом, по мере протекания реакции оптимальная температура возрастает. В начальных стадиях реакции, когда концентрация исходного вещества A велика (величина $1 - x - y$ близка к единице), оптимальная температура должна быть относительно невысокой, чтобы уменьшить выход побочного продукта y. По мере израсходования вещества A оптимальная температура возрастает во избежание чрезмерного замедления основной реакции, хотя при этом увеличивается относительный выход побочного продукта в конечных стадиях.

Константа p_0 в уравнении (20) и связанная с нею начальная температура T_0 определяются из конечных условий. В конце реакции при выходе полезного продукта, равном x_1, величина y_1 может варьировать; поэтому минимум интеграла (11) достигается при дополнительном условии ([3], стр. 67):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{x=x_1} = 0. \tag{21}$$

Как видно из уравнения (15), это условие соблюдается только при $p = \infty$. Однако из (9) следует, что значения $p > \frac{b_2}{b_1}$ не имеют физического смысла, так как $T = \infty$ при $p = \frac{b_2}{b_1}$. Практически предельное значение p будет еще меньше, так как всякий химический процесс осуществляется в определенном интервале температур, выше которого возникают нежелательные побочные реакции, возможна термическая порча катализатора (для контактных реакций), меняется характер контролирую-

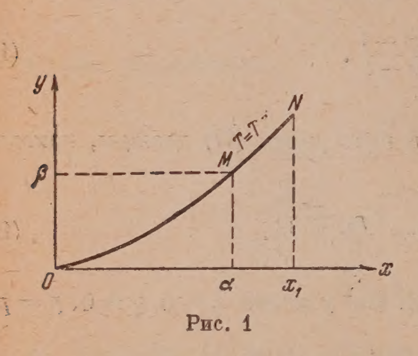


Рис. 1

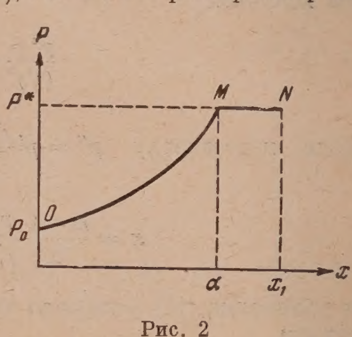


Рис. 2

щей стадии, либо, наконец, необходимы чрезмерно большие затраты на нагревание реагентов. Таким образом, температура реагирующей смеси ограничена верхним пределом, который мы обозначим T^*; соответственно p может изменяться до предельного значения p^*. Ввиду такого ограничения области изменения p линия $p = \varphi(x)$ (или $y = f(x)$), дающая минимум τ, частично пройдет по границе области, т. е. по изотерме $p = p^*$ (см. рис. 1 и 2).

Нетрудно показать, что искомая линия при наличии верхнего предела p^* состоит не более чем из двух участков — дуги экстремали OM и отрезка граничной изотермы MN. Действительно, любой участок оптимальной кривой, не проходящей по границе области, должен быть дугой экстремали, для которой справедливо уравнение (16). Но из последнего следует, что $\frac{dp}{dx}$ не отрицательно. С другой стороны, разрывы в величине p также исключаются, так как $\frac{\partial^2 F}{\partial p^2} > 0$ во всей исследуемой области, включая участок граничной изотермы MN ([3], стр. 139). Следовательно, p не может уменьшаться после достижения p^* и дальнейший ход оптимальной линии возможен только по изотерме.

Время, необходимое для достижения выхода полезного продукта x_1, будет равно

$$\tau = \tau_{OM} + \tau_{MN}. \tag{22}$$

Следовательно, условие минимума:

$$\delta\tau_{OM} + \delta\tau_{MN} = 0. \tag{23}$$

Обозначим α и β — координаты точки M на графике $y - x$; Φ — подинтегральную функцию в уравнении (11) на участке изотермы MN.

Выход побочного продукта на участке MN:

$$y = \beta + p^*(x - \alpha);$$

соответственно:

$$\Phi = \frac{1}{Bp^* [1 - \alpha - \beta - (1 + p^*)(x - \alpha)]}. \qquad (24)$$

Исходя из общей формы первой вариации ([3], стр, 64), находим

$$\delta\tau_{OM} = \left(F - p\frac{\partial F}{\partial p}\right)_M \delta\alpha + \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_M \delta\beta + \int_0^\alpha \left(\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx}\frac{\partial F}{\partial p}\right) \delta y\, dx,$$

$$\delta\tau_{MN} = d\tau_{MN} = \left(-\Phi_M + \int_\alpha^{x_1} \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} dx\right)\delta\alpha + \int_\alpha^{x_1} \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} dx\delta\beta.$$

Индекс M обозначает значение функции в точке M.

Так как α и β могут варьировать, уравнение (23) будет удовлетворяться при условиях:

$$\left(F - p\frac{\partial F}{\partial p}\right)_M - \Phi_M + \int_\alpha^{x_1} \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} dx = 0; \qquad (25)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_M + \int_\alpha^{x_1} \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} dx = 0. \qquad (26)$$

Кроме того, на участке OM соблюдается уравнение Эйлера (14).

Определив значение интеграла в (26) и учитывая (15), после некоторых преобразований приводим (26) к виду:

$$\beta - m\alpha p^* = 1 - x_1 (1 + mp^*). \qquad (27)$$

Уравнение (25) удовлетворяется тождественно *. Определяем α из уравнения (18)

$$\alpha = \frac{1}{1 + mp_0}\left[1 - \left(\frac{p_0}{p^*}\right)^{\frac{1}{m-1}}\right]. \qquad (28)$$

Выход побочного продукта на участке OM:

$$y = \int_0^x p\, dx = \frac{mp_0}{1 + mp_0}\left[1 - \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{m-1}}\right]; \qquad (29)$$

соответственно для точки M:

$$\beta = \frac{mp_0}{1 + mp_0}\left[1 - \left(\frac{p_0}{p^*}\right)^{\frac{1}{m-1}}\right]. \qquad (30)$$

Решая совместно уравнения (27), (28) и (30), определяем константу p_0 и координаты точки M:

$$p_0 = \frac{1 - x_1}{mx_1}; \qquad (31)$$

$$\alpha = x_1 \left[1 - \left(\frac{1 - x_1}{mx_1 p^*}\right)^{\frac{m}{m-1}}\right]; \qquad (32$$

* Ввиду отсутствия разрывов p (см. выше) $p_M = p^*$ и $F_M = \Phi_M$. Дифференцируя (24), находим

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} = -p^* \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = p^* \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_M.$$

Подставляя в (25), получаем тождество.

$$\beta = (1 - x_1)\left[1 - \left(\frac{1 - x_1}{m x_1 p^*}\right)^{\frac{1}{m-1}}\right]. \tag{33}$$

Конечный выход побочного продукта:

$$y_1 = \beta + p^*(x_1 - \alpha). \tag{34}$$

Нетрудно показать, что в точке N соблюдается условие (21), т. е. $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{x=x_1} = 0$. Так как $\frac{\partial^2 F}{\partial p^2}$ и $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}$ положительны во всей исследуемой области, то оптимальная кривая OMN, действительно, дает минимум τ ([3], стр. 132).

Уравнение (19) на участке OM преобразуется к простому виду:

$$\left(\frac{p_6}{p}\right)^{\frac{m}{m-1}} = 1 - \frac{x}{x_1}. \tag{35}$$

Соответственно оптимальная температурная кривая при $x \leqslant \alpha$ описывается уравнением:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R}{mE_1}\ln\left(1 - \frac{x}{x_1}\right). \tag{36}$$

При $x \geqslant \alpha$ $T = T^*$. Начальная температура определяется из (9) и (31):

$$T_0 = \frac{(m-1)E_1}{R \ln \frac{b_2}{b_1}\frac{m x_1}{1 - x_1}}. \tag{37}$$

Чем больше конечный выход полезного продукта x_1, тем меньше начальная температура T_0.

Определим время реакции при оптимальном температурном режиме. Долю исходного вещества на участке OM находим из (29) и (31).

$$1 - x - y = x_1 - x + (1 - x_1)\left(1 - \frac{x}{x_1}\right)^{\frac{1}{m}}.$$

Подставляя в (11) и учитывая (35), определяем время реакции τ_{OM}:

$$\tau_{OM} = \frac{1}{B x_1 p_0^{\frac{1}{m-1}}} \int_0^{\alpha} \frac{dx}{\left(1 - \frac{x}{x_1}\right)^{\frac{m-1}{m}} + \frac{1 - x_1}{x_1}}. \tag{38}$$

В общем случае τ_{OM} находятся путем графического интегрирования; в частных случаях интеграл (38) может быть сведен к элементарным функциям.

Время реакции на участке изотермы MN определяем, интегрируя (24) и учитывая (30), (31) и (32):

$$\tau_{MN} = \int_{\alpha}^{x_1} \Phi\, dx = \frac{1}{B(1 + p^*)(p^*)^{\frac{1}{m-1}}} \ln \frac{1 + mp^*}{(m-1)p^*}. \tag{39}$$

Время реакции зависит, с одной стороны, от отношения энергий активации m и от предэкспоненциальных множителей b_1 и b_2; с другой стороны, от допустимого верхнего предела температур T^* и выбранного конечного

выхода полезного продукта x_1. С понижением T^* время будет возрастать. Однако при ведении реакции по оптимальной кривой OMN время будет минимальным, по сравнению с временем необходимым при любом ином процессе во всей области температур, не превышающих T^*. Если начальная температура T_0, рассчитанная по уравнению (37), окажется выше T^*, процесс следует вести изотермически при наивысшей температуре.

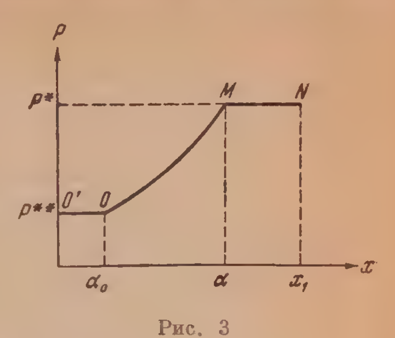


Рис. 3

С другой стороны, возможно существование и нижнего предела температур T^{**} (например, температуры зажигания катализатора и т. п.). Если T_0 окажется меньше допустимого нижнего предела, то оптимальная линия будет включать еще один отрезок изотермы $O'O$ (рис. 3), для которого $T = T^{**}$. Применяя вывод, аналогичный вышеописанному, можно доказать, что координаты α_0 и β_0 точки O будут равны:

$$\alpha_0 = \frac{x_1(1 + mp^{**}) - 1}{(m-1)\,p^{**}}. \qquad (40)$$

$$\beta_0 = p^{**}\alpha. \qquad (41)$$

p^{**} — граничное значение p, соответствующее T^{**}. На участке OMN сохраняются все прежние выводы, если произвести замену координат:

$$\bar{x} = \frac{x - \alpha_0}{1 - \alpha_0 - \beta_0},$$

$$\bar{y} = \frac{y - \beta_0}{1 - \alpha_0 - \beta_0}.$$

Аналогичные методы расчета могут быть применены для анализа оптимального температурного режима реакций иного порядка.

Выводы

1. При протекании параллельных реакций выбор температурного режима определяется отношением энергий активации основной и побочной реакций. Если $E_1 \geqslant E_2$, то процесс желательно вести в области возможно более высоких температур; если же $E_1 < E$, то существует оптимальный температурный режим, при котором необходимое время реакции будет минимальным.

2. Выведено уравнение оптимальной температурной кривой для двух необратимых параллельных реакций первого порядка:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R}{mE_1}\ln\left(1 - \frac{x}{x_1}\right).$$

Оптимальные температуры зависят от отношения предэкспоненциальных множителей b_1 и b_2, энергий активации $\frac{E_2}{E_1}$ и выбранного конечного выхода полезного продукта x_1. При данном x_1 по мере течения реакции температура должна повышаться вплоть до верхнего предела T^{**}; далее процесс следует вести изотермически.

3. Выведены уравнения для расчета времени реакции при оптимальном режиме и выхода побочного продукта.

Политехнический институт
Одесса

Поступила
1. XII. 1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков и М. Г. Слинько, Журн. прикл. химии, **16**, 377, 1943.
2. Е. Л. Кричевская, Химическая промышленность, № 7, 199, 1949.
3. В. И. Смирнов, В. И. Крылов и Л. В. Канторович, Вариационное исчисление, Кубуч, 1933.

МАССА АТОМНЫХ ЯДЕР И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

II. НЕСТАБИЛЬНЫЕ ЯДРА

Э. С. Саркисов

В предыдущем сообщении [1] путем сопоставления основных свойств и фактов относительно стабильных ядер было показано, что большинство из них является периодической функцией массового числа, т. е. общего числа нуклонов ядра. Данная периодичность нами была связана с периодической повторяемостью конфигураций, окружающих сердцевину внешних нуклонов ядра.

В настоящей работе мы перейдем к классификации нестабильных (естественно и искусственно радиоактивных) ядер.

1. Привлекает внимание то обстоятельство, что точки всех известных ядер с электронным и позитронным распадом, а также ядер, способных к захвату *K*-электрона, легли в вершинах периодически повторяемых маленьких треугольников (рис. 1); и в этом случае связь между значениями *I* и *A* явно отражает периодичность.

Из рис. 1 видно, что непрерывная цепь, состоящая из периодически повторяемых малых треугольников, сопутствует сверху и снизу цепи больших треугольников, которые изображают графически малые периоды стабильных изотопов. При этом снизу идущая цепь (красная) малых треугольников состоит из ядер с β^--распадом; сверху идущая цепь (зеленая) — из ядер с β^+-распадом и захватом *K*-электрона.

Характерно, что треугольники нижней цепи являются зеркальными отображениями треугольников верхней цепи при условии поворота их на 180°. Очевидно, такое расположение их связано с противоположной природой активности ядер.

Из хода этих кривых видно, что снизу и сверху идущие цепи вливаются одна в другую. Связывающие общие точки данных цепей принадлежат, как правило, или стабильным ядрам или ядрам, которым свойствен двойной распад: (β^-, β^+), (β^-, *K*) и (β^-, β^+, *K*) *.

В самом деле, на рис. 1 точки ядер Cl^{36} (β^-, β^+), K^{40} (β^-, *K*), Cu^{64} (β^+, *K*, β^-), Ga^{70} (β^-, *K*), Br^{80} (β^-, β^+) и Eu^{152} (β^-, *K*) принадлежат обеим цепям, поэтому они и проявляют двойную активность. Однако точки остальных ядер, известных своей двойной активностью (As^{74}, As^{76}, Nb^{92}, Rh^{102}, In^{112}, Eu^{154}, Cp^{176}, Ta^{180}, Re^{184}, Au^{196}, Pa^{230}), не являются общими для этих двух цепей. Это отклонение, как увидим ниже, вполне объяснимо; здесь укажем лишь, что данные точки на кривых всегда расположены по соседству с общими точками этих цепей (рис. 1) **.

Периодический характер изменения расположения точек нестабильных ядер в вершинах малых треугольников в зависимости от массового числа указывает на то, что активные ядра (β^- и β^+ или *K*-захват) сопутствуют стабильным ядрам. Следовательно, они должны создавать совместно со стабильными ядрами общие малые и большие периоды и

---

* В понятие двойного распада мы не включаем активные ядра, которым свойствен как β^+-распад, так и захват *K*-электрона (β^+, *K*), так как в результате излучения они одинаково теряют один положительный заряд.

** На рис. 1 мы ограничились приведением химических символов лишь тех ядер, которым свойствен двойной распад, так как в противном случае обилие обозначений затруднило бы чтение диаграммы.

располагаться в соответствующих подгруппах. Идя этим путем, нами было выявлено, что для ядер с позитронным β-распадом и с захватом K-электрона должны существовать три вида структур внешних нуклонов, которые по своей природе идентичны ядрам протона, дейтрона и He^3. Последние ядра, как было показано нами [1], являясь ядрами нулевого периода, не имеют сердцевины. Их нуклонные формулы были: для $H^1 - \overset{|}{p}$, для $D^2 - \overset{n}{\overset{|\,\vdots}{p}}$ и для $He^3 - \overset{n}{\overset{|\,|}{pp}}$. Эти конфигурации в случае ядер H^1, D^2 и He^3 являются стабильными потому, что они не имеют сердцевины.

Вероятно, лишь с появлением сердцевины данные конфигурации внешних нуклонов делаются нестабильными, и соответствующие ядра приобретают свойства β^+-распада и K-захвата. Все ядра с β^+-распадом и K-захватом, имеющие указанные конфигурации внешних нуклонов, дополнительно должны содержать еще одну дозволенную, пустую «нейтронную» ячейку, определяемую обычно численным значением большого периода. Таким образом, формулы внешних нуклонов для этих ядер (начиная с I большого периода) будут: $\overset{|\,|}{p}$; $\overset{n}{\overset{|\,|}{p}}$; $\overset{n}{\overset{|\,|\,|}{p\,p}}$.

Точно так же было выявлено, что внешние нуклоны ядер с электронным β-распадом должны иметь структуры двух видов. Первая структура внешних нуклонов представляет совокупность трех нейтронов, из которых два нейтрона расположены в дозволенной «нейтронной» ячейке, а третий — в недозволенной ячейке, которая заполнена наполовину. Данную конфигурацию внешних нуклонов можно изобразить следующей формулой $\overset{n}{\overset{|\,\vdots}{n}}\,n$. Пунктирной черточкой обозначается энергетически недозволенная «нейтронная» ячейка.

Второй вид структуры внешних нуклонов для электронного β-распада представляет совокупность четырех нуклонов, из которых три нейтрона и один протон. Для этой конфигурации внешних нуклонов была принята формула $p\overset{n}{\overset{|\,|\,\vdots}{n}}\,n$. Как видно из данной формулы, и в этом случае один нейтрон расположен в недозволенной ячейке.

Из последних двух формул видно, что конфигурации внешних нуклонов для ядер с β^--распадом состоят из конфигурации внешних нуклонов стабильных ядер с формулами $\overset{n}{\overset{|}{n}}$ и $\overset{n}{\overset{|\,|}{p\,n}}$, и одного нейтрона, находящегося в недозволенной «нейтронной» ячейке $\overset{\vdots}{n}$*.

Мы приходим к выводу, что электронный и позитронный распады, а

* Желательно сделать несколько общих замечаний по поводу конфигурации внешних нуклонов $\overset{n}{\overset{|\,|\,\vdots}{p\,n\,n}}$, существование которой может вызвать вполне естественное сомнение. Это сомнение может быть вызвано расположением двух нейтронов в двух разных ячейках, одна из которых должна быть недозволенной. Было бы совершенно логично допустить, что эти два нейтрона должны принадлежать к одной и той же дозволенной ячейке, полностью заполняя последнюю. Но тогда конфигурация, очевидно, приобрела бы достаточную стойкость $\left(\overset{n\,n}{\overset{|\;|}{p\;n}}\right)$, чтобы ядра не становились активными (β^-). Однако тот факт, что с такой конфигурацией внешних нуклонов, по табл. 1 [1], стабильные ядра не существуют, указывает на невозможность распределения двух нейтронов в одной ячейке в соседстве с одной «протонной» ячейкой. В самом деле, и из структур сердцевины ядер видно, что заполненные «нейтронные» ячейки в сердцевинах имеются лишь в присутствии удвоенных «протонных» ячеек.

также K-захват ядер полностью определяются метастабильной природой и конфигурацией их внешних нуклонов, которые периодически повторяются в зависимости от массового числа. Если провести сравнение с составом внешних нуклонов стабильных ядер, то в случае позитронного распада и K-захвата во внешней части ядра преобладает протонная доля нуклонов; в случае электронного распада, наоборот, — нейтронная доля нуклонов.

2. Иначе обстоит дело при α-распаде. Как видно из рис. 1 (см. также рис. 1 предыдущей статьи [1]), точки ядер с α-распадом распределены подобно точкам стабильных ядер на больших треугольниках. Лишь точки тех ядер с α-распадом, которые испытывают также и электронный β-распад или K-захват, расположены в вершинах малых треугольников, подобно точкам активных ядер с β^-- и β^+-распадом. Такое специфическое распределение ядер с α-распадом указывает на то, что α-излучение не определяется внешними нуклонами, а связано непосредственно с сердцевиной ядра.

Таким образом, ядра, излучающие только α-частицы, по конфигурации внешних нуклонов должны быть совершенно идентичны со стабильными ядрами $\left(\overset{\|}{n},\ \overset{n}{\overset{|}{n}}\right.$ и $\left.\overset{n}{\overset{|}{p}}\,\overset{|}{n}\right)$*, а испускание α-частиц должно происходить из сердцевины ядер, в которой они, как было показано нами [1], образуются из двух спаренных «протонных» ячеек.

Ядра с α-распадом, испускающие также β^-- или β^+ (K-захват) -частицы, очевидно, имеют ту же конфигурацию внешних нуклонов, что и ядра с β^-- и β^+-распадом. Поэтому у таких ядер испускание α-частиц происходит также за счет сердцевины, а излучение β^-- или β^+ (K-захват)-частицы обязано внешним нуклонам ядер. Отсюда следует, что эти ядра, испытывающие и α- и β-распад, имеют не две различные структуры, как полагали некоторые исследователи, а одну.

3. Таким образом, анализ семейства кривых рис. 1 позволил нам объединить разрозненные индивиды — все стабильные и активные ядра — в единую систему общей периодической законностью в соответствии с изменением массы ядер. Этот периодический закон совершенно отчетливо выражен нами формой таблицы, которая содержит классификацию как стабильных, так и активных ядер по группам и периодам (см. приложение в конце журнала).

Соответствующие малые и большие периоды таблицы, построенной нами ранее [1] для стабильных ядер, сохраняются и в данной таблице. Группы периодической таблицы объединяют входящие в них ядра по признаку числа внешних нуклонов. Всего таких групп в таблице имеется пять. Из них нулевая включает в себя стабильные ядра, которые не имеют внешних нуклонов ($|$). Четвертая содержит только ядра с β^- распадом и с конфигурацией внешних нуклонов $\overset{n}{\overset{|}{p}}\,\overset{|}{n}\,\overset{\vdots}{n}$. В каждой из остальных трех групп следуют подгруппы ядер; причем первая и вторая группы состоят из двух подгрупп, а третья — из трех.

Первая группа объединяет в своих двух подгруппах ядра с противоположными свойствами; одни из них являются стабильными ядрами с одним внешним нейтроном $(\overset{|}{n})$, другие — активными с β^+-распадом или K-захватом с одним внешним протоном $\left(\overset{||}{p}\right)$.

Точно так же и вторая группа в одной подгруппе содержит стабиль-

* Поэтому нестабильные He^5 (α, n), Be^8 (2α), Sm^{152} (α) и другие ядра с α-распадом расположились на кривой подобно стабильным ядрам (см. рис. 1 предыдущей статьи [1]).

ные ядра с двумя внешними нейтронами $\left(\begin{matrix}n\\|\\n\end{matrix}\right)$, в другой — нестабильные с β^+-распадом или K-захватом, имея во внешней части ядра протон-нейтронную пару $\left(\begin{matrix}n\\||\\p\end{matrix}\right)$.

Третья группа помимо одной подгруппы, состоящей из стабильных ядер с конфигурацией внешних нуклонов $\begin{matrix}n\\|\,|\\p\,n\end{matrix}$, содержит еще две подгруппы, в одной из которых расположены ядра с β^+-распадом или K-захватом с конфигурацией внешних нуклонов $\begin{matrix}n\\|\;||\\p\;p\end{matrix}$, в другой — также активные ядра, но с β^--распадом, имея конфигурацию внешних нуклонов $\begin{matrix}n\\|\\n\,n\end{matrix}$.

Таким образом, только нулевая и четвертая группы не имеют подгрупп и, подобно нулевой и восьмой группе периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, являются взаимно дополняющими друг друга [2].

Расположенные в каждой клетке ядра, независимо от принадлежности их к подгруппам, характеризуются всегда одинаковыми массовыми числами. Следовательно, в нашей таблице ядра расположены в последовательности величины массового числа (A) таким способом, что ядра, обладающие одинаковым значением внешних нуклонов, образовали вертикальные столбцы. Номер группы в этой таблице совпадает с числом внешних нуклонов данной группы. Цифры, стоящие при ядрах справа (сверху), соответствуют массовому числу A. Все ядра периодической таблицы компактно расположены в пяти вертикальных группах.

4. Ввиду того что в каждом большом периоде число нейтронных пар сердцевины всех ядер постоянно, отношение числа нейтронных к числу протон-нейтронных пар (α-частиц) сердцевины, обозначаемое нами через $\sum\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big/\sum\overset{n}{\underset{p}{|}}$, непрерывно уменьшается (внутри каждого большого периода) сверху вниз для ядер всех малых периодов.

Для каждого большого периода лишь в узком интервале отношений $\sum\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big/\sum\overset{n}{\underset{p}{|}}$ все клетки малых периодов полностью заполнены стабильными ядрами. Отношение нейтронных пар к протон-нейтронным парам (α-частицам) для этих случаев будем выражать через $\sum_0\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big/\sum_0\overset{n}{\underset{p}{|}}$. Если величина $\sum\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big/\sum\overset{n}{\underset{p}{|}}$ превышает значение $\sum_0\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big/\sum_0\overset{n}{\underset{p}{|}}$, то в таблице, во-первых, не все клетки малых периодов заполняются; во-вторых, даже ядра, имеющие стабильные конфиуграции внешних нуклонов $\left(\begin{matrix}n\\|\\n\end{matrix}\text{ и }\begin{matrix}n\\|\,|\\p\,n\end{matrix}\right)$, являются активными с β^--распадом.

Не все клетки малых периодов заполнены и в случае, когда $\sum\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big/\sum\overset{n}{\underset{p}{|}}<\sum_0\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big/\sum_0\overset{n}{\underset{p}{|}}$, т. е. при преобладании числа протон-нейтронных пар (α-частиц). Тогда делаются активными с β^+-распадом или K-захватом ядра со стабильной конфигурацией внешних нуклонов, отвечающей нулевой группе. В результате этого в больших периодах появляются «хвостовые» ядра.

Приведенные факты указывают на то, что в сердцевинах ядер нейтронные и протон-нейтронные пары взаимодействуют. Эти силы взаимодействия в условиях $\sum_0 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big/ \sum_0 \overset{n}{\underset{p}{|}}$, очевидно, компенсированы. При $\sum \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big/ \sum \overset{n}{\underset{p}{|}} > \sum_0 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big/ \sum_0 \overset{n}{\underset{p}{|}}$ силы взаимодействия в результате избытка числа нейтронных пар не компенсированы, и, по крайней мере. одна из нейтронных пар в самой сердцевине пребывает в непрочно связанном состоянии; следовательно, такие ядра должны находиться в активном состоянии с β^--распадом.

Отсутствие активных ядер с β^--распадом в нулевой и первой группах со стабильными конфигурациями внешних нуклонов в верхней части большого периода не вызывает никакого сомнения, так как непрочно связанная нейтронная пара сердцевины имеет в этих случаях возможность занимать свободные места для нейтронов в дозволенной ячейке внешней части ядра. В случае нулевой группы такой переход дает стабильное ядро второй группы с конфигурацией внешних нуклонов $\overset{n}{\underset{n}{|}}$, которое располагается в предыдущем большом периоде. Так, например, в нулевой группе V большого периода активное ядро Ni^{64} с β^--распадом и со структурой $28 \; \overset{n}{\underset{p}{|}},\; 3 \; \overset{n}{\underset{n}{|}}, \overset{n}{\underset{n}{\vdots}} \Big| \Big|$ (где $\overset{n}{\underset{n}{\vdots}}$ обозначает непрочно связанную нейтронную пару сердцевины) отсутствует в результате процесса:

$$28 \; \overset{n}{\underset{p}{|}},\; 3 \; \overset{n}{\underset{n}{|}},\; \overset{n}{\underset{n}{\vdots}} \Big| \; | \rightarrow 28 \; \overset{n}{\underset{p}{|}},\; 3 \; \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{n}{|}}.$$

Поэтому Ni^{64} в действительности является стабильным ядром второй группы предыдущего IV большого периода.

В случае первой группы, также, благодаря переходу из сердцевины непрочно связанной нейтронной пары во внешнюю часть ядра, может образоваться лишь нестабильное ядро с β^--распадом третьей группы предыдущего большого периода с конфигурацией внешних нуклонов $\overset{n}{\underset{n}{|}} \overset{}{\underset{n}{\vdots}}$. В самом деле, Ni^{65} расположен не в первой группе V большого периода, а в третьей группе IV большого периода благодаря следующему процессу:

$$28 \; \overset{n}{\underset{p}{|}},\; 3 \; \overset{n}{\underset{n}{|}},\; \overset{n}{\underset{n}{\vdots}} \Big| \; \underset{n}{|} \rightarrow 28 \; \overset{n}{\underset{p}{|}},\; 3 \; \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{n}{|}} \; \underset{n.}{\vdots}$$

В случае второй и третьей групп, для которых характерны конфигурации внешних нуклонов $\overset{n}{\underset{n}{|}}$ и $\underset{p}{|} \overset{n}{\underset{n}{|}}$, отсутствует возможность перехода непрочно связанной нейтронной пары из сердцевины, так как для двух нейтронов во внешней части таких ядер нет свободных мест. В результате этого, например, Ni^{66} $\left(28 \; \overset{n}{\underset{p}{|}},\; 3 \; \overset{n}{\underset{n}{|}},\; \overset{n}{\underset{n}{\vdots}} \Big| \overset{n}{\underset{n}{|}}\right)$ и Cu^{67} $\left(28 \; \overset{n}{\underset{p}{|}},\; 3 \; \overset{n}{\underset{n}{|}},\; \overset{n}{\underset{n}{\vdots}} \Big| \underset{p}{|} \overset{n}{\underset{n}{|}}\right)$ располагаются в верхней части V большого периода, создавая соответствующие ядерные «хвосты» в таблице.

Точно так же и при $\sum \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big/ \sum \overset{n}{\underset{p}{|}} < \sum_0 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big/ \sum_0 \overset{n}{\underset{p}{|}}$ силы взаимодействия вследствие избытка числа протон-нейтронных пар (α-частиц) не компен-

сированы. При этих условиях в сердцевине, наоборот, одна из α-частиц $\left(\begin{matrix} n \\ \vdots \\ 2p \end{matrix}\right)$ должна пребывать в непрочно связанном состоянии, делая ядра активными с β^+-распадом или K-захватом. Тогда в малых периодах только клетки нулевой группы могут заполняться соответствующими ядрами. Клетки же I, II и III группы со стабильными конфигурациями внешних нуклонов пустуют. Это явление легко объяснимо на примере расположения в таблице ядер Ge^{69}, Ge^{70} и As^{71}, которые могли бы занять пустующие клетки первой, второй и третьей групп III большого периода по соседству с активным ядром Ge^{68} (K-захват), расположенным в нулевой группе того же периода. Однако они заполняют соответствующие клетки последующего IV большого периода в результате следующих процессов.

Допустимые структуры в III большом периоде	Существующие структуры в IV большом периоде

для Ge^{69} — $30\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\ 2\,\overset{n}{\overset{\vdots}{p}},\ 2\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\ \Big|\ \overset{|}{n} \to 30\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\ 3\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\ \Big|\ \overset{n}{\overset{|}{p}}\,\overset{||}{p}$ (с β^+-распадом);

для Ge^{70} — $30\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\ 2\,\overset{n}{\overset{\vdots}{p}},\ 2\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\ \Big|\ \overset{n}{\overset{|}{n}} \to 32\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\ 3\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\ \Big|\ \Big|$ (стабильное);

для As^{71} — $30\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\ 2\,\overset{n}{\overset{\vdots}{p}},\ 2\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\ \Big|\ \overset{n}{\overset{|}{p}}\,\overset{|}{n} \to 32\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\ 3\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\ \Big|\ \overset{|}{p}\ \Big|$ (с β^+-распадом).

Аналогичный процесс для ядер нулевой группы не должен совершаться, так как в этом случае любой характер распада непрочно связанной α-частицы приводит к структурам ядер, не отвечающих конфигурациям внешних нуклонов нашей периодической таблицы. В самом деле, Ge^{68} расположен в нулевой группе III большого периода и имеет структуру $30\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\ 2\,\overset{n}{\overset{\vdots}{p}},\ 2\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\ \Big|\ \Big|$. Из этой формулы ядра Ge^{68} видно, что наиболее вероятен распад данной структуры по схеме: $30\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\ 2\,\overset{n}{\overset{\vdots}{p}},\ 2\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\ \Big|\ \Big| \to 30\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\ 3\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\ \Big|\ \overset{|}{p}\,\overset{||}{p}$. Однако комбинация внешних нуклонов, состоящая из двух протонов, энергетически невероятна *. Поэтому Ge^{68}, приобретая активность (K-захват) за счет непрочно связанной α-частицы в сердцевине, остается расположенным в нулевой группе III большого периода. По этим причинам и возникают «хвостовые» ядра в нижней части больших периодов.

Анализ характера распределения ядер в больших периодах приводит нас к выводу, что «хвостовые» ядра со стабильной конфигурацией внешних нуклонов должны быть тем менее устойчивыми, чем выше или ниже расположены они в данном большом периоде.

5. Как и следовало ожидать, периоды полураспада для активных ядер с β^--распадом в каждом большом периоде имеют тенденцию расти сверху вниз; для активных ядер с β^+-распадом или K-захватом эти значения, наоборот, повышаются снизу вверх. Причем это свойство периодически повторяется во всех больших периодах**.

---

* Л. Д. Ландау и Я. А. Смородинский [3] показали невозможность стабильных состояний системы бипротона.

** Поскольку часто экспериментальные данные по определению периодов полураспада являются все еще мало достоверными, наблюдается местами нарушение строгости этого общего правила.

В периодической таблице для всех активных ядер значения периодов полураспада приводятся нами при их символах слева, а справа (внизу) обозначение характера соответствующего радиоактивного распада*.

В качестве иллюстрации можно привести ряд примеров из таблицы. Так, для ядер с β^+-распадом, расположенных в первой группе (подгруппа B) I большого периода, периоды полураспада постепенно увеличиваются снизу вверх: Sc^{41} (0,87 сек.) → Cl^{33} (2,4 сек.) → P^{29} (4,6 сек.) → → Al^{25} (7,3 сек.) → Na^{21} (22,0 сек.) → F^{17} (1,23 мин.) → N^{13} (10,13 мин.). Такая же закономерность наблюдается у ядер с β^+-распадом, расположенных в третьей группе (подгруппа B_1) того же I большого периода: Ti^{43}(0,58 сек.) → Ca^{39} (1,06 сек.) → Ar^{35} (1,88 сек.) → S^{31} (3.18 сек.) → Si^{27} (4,92 сек.) → Mg^{23} (11,9 сек.) → Ne^{19} (20,3 сек.) → O^{15} (2,2 мин.) → C^{11} (20,35 мин.) → Be^7 (43,0 дн.).

Точно так же ведут себя и ядра с β^--распадом, расположенные в третьей и четвертой группах I большого периода, но с той разницей, что величины периодов полураспада, наоборот, растут сверху вниз.

Для ядер III группы (подгруппа B_2) с β^--распадом имеем: O^{19} (27,0 сек.) → → Ne^{23} (40,7 сек.) → Mg^{27} (9,58 мин.) → Si^{31} (2,63 час.) → S^{35} (88 дн.).

Для ядер IV группы с β^--распадом имеем: Li^8 (0,89 сек.) → B^{12}(0,027 сек.)→ → N^{16} (7,35 сек.) → F^{20} (12,0 сек.) → Na^{24} (14,8 час.) → Al^{28} (2,3 мин.) → → P^{32} (14,07 дн.) → Cl^{36} (10^6 л.) → K^{40} ($1{,}11 \cdot 10^9$ л.).

В последнем случае выпадают из закономерного хода B^{12} и Na^{24}.

Аналогичная картина наблюдается часто и в других больших периодах. Например, во II большом периоде у ядер IV группы с β^--распадом периоды полураспада увеличиваются сверху вниз:
P^{34} (12,4 сек.) → Cl^{38} (38,5 мин.) → K^{42} (12,44 час.) → Sc^{46} (85,0 дн.).

В том же периоде у ядер III группы, расположенных в подгруппе B_1, с β^+-распадом периоды полураспада повышаются снизу вверх: Fe^{53} (8,8 мин.) → Cr^{49} (41,9 мин.) → Ti^{45} (3,08 час. и 21,0 дн.) → Ar^{37} (34,1 дн.); а у ядер. расположенных в подгруппе B_2, с β^--распадом растут сверху вниз: S^{37} (5,04 мин.) → Ar^{41} (1,82 час.) → Ca^{45} (152,0 дн.).

В IV большом периоде у ядер I и III групп (подгруппы B) с β^+-распадом периоды полураспада также увеличиваются постепенно снизу вверх: в I группе — Br^{75} (1,75 час.) → As^{71} (2,08 дн.) → Ga^{67} (3,26 дн.); в III группе — Kr^{77} (1,1 час) → Se^{73} (7,1 час) → Ge^{69} (1,65 дн.) → Zn^{65} с 250,0 дн.).

Весьма интересным является и тот факт, что «хвостовые» ядра со стабильными конфигурациями внешних нуклонов $\begin{smallmatrix} n \\ | \\ n \end{smallmatrix}$ и $\begin{smallmatrix} n & \\ | & | \\ p & n \end{smallmatrix}$ в результате условия $\sum \begin{smallmatrix} n \\ | \\ n \end{smallmatrix} \Big/ \sum \begin{smallmatrix} n \\ | \\ p \end{smallmatrix} > \sum_0 \begin{smallmatrix} n \\ | \\ n \end{smallmatrix} \Big/ \sum_0 \begin{smallmatrix} n \\ | \\ p \end{smallmatrix}$, приобретая β^--активность за счет непрочно связанной нейтронной пары сердцевины, ведут себя аналогичным образом. Сверху вниз, постепенно, значения периодов полураспада увеличиваются, переходя в область стабильных ядер. Например, изменение периодов полураспада ядер третьей группы II большого периода с конфигурацией внешних нуклонов $\begin{smallmatrix} n & \\ | & | \\ p & n \end{smallmatrix}$ следующее: N^{17} (4,14 сек.) → → Na^{25} (58,2 сек.) → Al^{29} (6,7 мин.) → Cl^{37} (стаб.) → K^{41} (стаб.) → Sc^{45} (стаб.). То же самое наблюдается и в последующем III большом периоде у ядер той же III группы. K^{43} (22,4 час.) → Sc^{47} (3,4 дн.) → V^{51} (стаб.) → → Mn^{55} (стаб.) → Co^{59} (стаб.) → Cu^{63} (стаб.).

---

* Все стабильные ядра обозначены в таблице черными кружками, расположенными при их символах справа (внизу).

Так же ведут себя и ядра II группы с конфигурацией внешних нуклонов $\begin{smallmatrix} n \\ | \\ n \end{smallmatrix}$. Так, ядра этой группы IX большого периода имеют периоды полураспада (сверху вниз): Kr^{90} (33 сек.) $\rightarrow$ Sr^{94} (2,0 мин.) $\rightarrow$ Mo^{102} (12,0 мин.) $\rightarrow$ Ru^{106} (290 дн.) $\rightarrow$ Pd^{110} (стаб.) $\rightarrow$ Cd^{114} (стаб.) $\rightarrow$ Sn^{118} (стаб.) На основании приведенных фактов можно считать достоверным, что самые крайние «хвостовые» ядра, известные обычно как стабильные, должны находиться в действительности в метастабильном состоянии с соответствующим радиоактивным распадом. Таким ядром, например, является Ca^{48}, расположенный во второй группе IV большого периода, который должен иметь β^--распад, очевидно, с очень большим периодом полураспада.

В свете изложенных фактов делается понятным также, почему ядра второй группы I большого периода He^6, Be^{10} и C^{14} β^--радиоактивны, а Li^6, B^{10} и N^{14}, наоборот, стабильны.

При составлении таблицы оказалось, что часть клеток пустует; эти клетки, очевидно, должны быть в будущем заполнены вновь открытыми ядрами. В данной таблице в качестве примеров приводится лишь часть неизвестных ныне, но наиболее вероятных ядер, символы которых заключены нами в скобки с указанием характера распада *.

Если для ядра с данным массовым числом неизвестен только характер распада, то в таблице заключается в скобки лишь обозначение типа излучения.

Наша периодическая таблица позволяет с большой достоверностью установить, что несуществующие в природе элементы $_{43}Tc$ и $_{61}Pm$ могут иметь наиболее долгоживущие ядра только с массовыми числами Tc^{99} и Pm^{147}. Эти ядра расположены в третьей группе таблицы со стабильной конфигурацией внешних нуклонов $\begin{smallmatrix} & n \\ | & | \\ p & n \end{smallmatrix}$ (Tc^{99} — в VII, Pm^{147} — в XIII большом периоде) в области, соответствующей условию: $\sum \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big/ \sum \overset{n}{\underset{p}{|}} \approx \sum \overset{n}{\underset{{}_0n}{|}} \Big/ \sum \overset{n}{\underset{{}_0p}{|}}$.

В самом деле, по литературным данным **, известные для этих элементов искусственные ядра с указанными нами массовыми числами имеют наибольшие периоды полураспада. А именно, Tc^{99} — $0{,}9 \cdot 10^6$ л. и Pm^{147} — 3,7 г.

6. Наличие в каждом большом периоде участков малых периодов, для которых $\sum \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big/ \sum \overset{n}{\underset{p}{|}} > \sum \overset{n}{\underset{{}_0n}{|}} \Big/ \sum \overset{n}{\underset{{}_0p}{|}}$ и $\sum \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big/ \sum \overset{n}{\underset{p}{|}} < \sum \overset{n}{\underset{{}_0n}{|}} \Big/ \sum \overset{n}{\underset{{}_0p}{|}}$, позволяет объяснить также общеизвестный факт существования в природе изобарных пар с четными Z и A и отсутствия изобар для стабильных ядер с нечетными A. Благодаря наличию подобных участков в больших периодах имеющиеся две стабильные конфигурации внешних нуклонов для ядер с четными Z и A ($|$ и $\begin{smallmatrix} n \\ | \\ n \end{smallmatrix}$) могут взаимно превращаться и создавать изобарные пары:

---

* То положение, что ядра с позитронным β-распадом и K-захватом имеют идентичные конфигурации внешних нуклонов и в результате излучения одинаково теряют один положительный заряд, не позволяет нам для неизвестных ныне ядер точно детализировать тип распада относительно β^+ и K-захвата. Поэтому тип излучения для таких ядер мы обозначаем в таблице знаком $+$.

** Все приводимые в настоящей работе экспериментальные характеристики и свойства ядер взяты нами из обзорных работ об изотопах Сиборга [4] и Матауха [5]. При корректуре были учтены новые данные об изотопах из таблицы атомных ядер Б. Джелепова и С. Петрович [6].

$$\underbrace{y\overset{n}{\underset{p}{|}},\ x\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big|\ |}_{\text{стаб. конф.}} \rightleftarrows \underbrace{y\overset{n}{\underset{p}{|}},\ (x-1)\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big|\overset{n}{\underset{n}{|}}}_{\text{стаб. конф.}}\ .$$

Такой взаимной превращаемости между стабильными конфигурациями внешних нуклонов для ядер с нечетными A ($\overset{}{\underset{n}{|}}$ и $\overset{n}{\underset{p}{|}}\,\underset{n}{|}$) быть не может, так как

$$\underbrace{y\overset{n}{\underset{p}{|}},\ x\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big|\underset{n}{|}}_{\text{стаб. конф.}} \rightleftarrows \underbrace{y\overset{n}{\underset{p}{|}},\ (x-1)\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big|\overset{n}{\underset{n}{|}}\underset{n}{|}\ \vdots\ \left[\text{или}\quad (y-2)\overset{n}{\underset{p}{|}},\ (x+1)\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big|\overset{n}{\underset{p}{|}}\underset{p}{|}\ |\ |\right]}_{\text{нестаб. конф.}}$$

$$\downarrow\!\uparrow$$

$$\underbrace{y\overset{n}{\underset{p}{|}},\ x\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big|\overset{n}{\underset{p}{|}}\underset{n}{|}}_{\text{стаб. конф.}} \rightleftarrows \underbrace{y\overset{n}{\underset{p}{|}},\ (x+1)\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big|\underset{p}{|}\,|}_{\text{нестаб. конф.}}\quad \text{(где } y \text{ — четное число).}$$

Поэтому, как правило, изобары с нечетными A не существуют в природе. Как видно из таблицы в изобарных парах: Cd^{113} — In^{113}, In^{115} — Sn^{115} (см. IX большой период) и Sb^{123} — Te^{123} (см. X и XI большие периоды), представляющих исключения, In^{113}, Sn^{115} и Sb^{123} должны быть нестабильными ядрами с длинными периодами полураспада. В частности, ядро Sb^{123}, подобно природным ядрам Rb^{87} и Re^{187}, должно обладать β^--распадом, а In^{113} и Sn^{115} способны к захвату K-электрона.

В свете всех вышеизложенных фактов понятие стабильности ядер становится весьма относительным. Принципиально можно говорить лишь о более или менее стабильных ядрах, которые должны находиться в состоянии динамической взаимопревращаемости.

7. Выше, при анализе кривых радиоактивных ядер с β^-- и β^+-распадом, нами была указана причина существования двойного распада для ядер Cl^{36}, K^{40}, Cu^{64}, Ga^{70}, Br^{80} и Eu^{152}. Эта причина заключается в том, что точки данных ядер являются связывающими и общими для сливающихся друг с другом кривых ядер с β^-- и β^+ (K-захват)-распадом. Однако двойной активностью обладают и другие ядра (As^{74}, As^{76}, Rh^{102}, In^{112}, Eu^{154}, Cp^{176}, Ta^{180}, Au^{196} и др.), которые не расположены подобным образом. Эти исключения не являются случайными, они могут быть объяснимы на основании структуры и характера их расположения в периодической таблице. Действительно, структура таких ядер при β^--активности имеет вид $x\overset{n}{\underset{p}{|}},\ y\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big|\overset{n}{\underset{p}{|}}\underset{n}{|}\underset{n}{\vdots}$, при K-захвате или β^+-активности — $x\overset{n}{\underset{p}{|}},\ y\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big|\overset{n}{\underset{p}{|}}\,|$.

Кроме того, все подобные ядра расположены в тех клетках больших периодов, где соблюдается условие: $\sum_n\overset{n}{|}\Big/\sum_p\overset{n}{|} \approx \sum_{0n}\overset{n}{|}\Big/\sum_{0p}\overset{n}{|}$. Тогда в результате обратимого процесса приведенные выше ядра проявляют двойную активность (β^- и β^+):

$$x\overset{n}{\underset{p}{|}},\ y\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big|\overset{n}{\underset{p}{|}}\underset{n}{|}\underset{n}{\vdots} \rightleftarrows x\overset{n}{\underset{p}{|}},\ (y+1)\overset{n}{\underset{n}{|}}\Big|\overset{n}{\underset{p}{|}}\,|\ .$$

Поэтому такие ядра располагаются в двух соответствующих клетках таблицы.

По периодической таблице нетрудно установить, какие еще ядра способны иметь двойную активность. Например, ядра Ag^{108}, In^{114}, J^{126}, Ir^{192}, Tl^{204} и др., которые известны как β^--радиоактивные, могут быть также β^+-активными или способными к захвату K-электрона.

8. Наша таблица заканчивается XXVII большим периодом, в котором расположены Ux_1^{234} (β^-), U^{238} (α), Np^{239} (β^-) и U^{239} (β^-). Ввиду того что эти ядра в данном большом периоде являются «хвостовыми», естественно ожидать существование ядер с еще большими массами и более длительными временами жизни.

Мы ограничимся лишь приведением наиболее возможных ядер XXVII большого периода с указанием характера распада, которые могут быть открытыми.

Pu^{242} (α), Am^{243} (α), Cm^{244} (α), Cm^{245} (α), Cm^{246} (α), 97^{247} (α), 98^{248} (α), Cm^{243} (+), Pu^{243} (β^-), Am^{244} (β^-), 97^{245} (+), 97^{246} (+), Cm^{247} (β^-) и др.

Из перечисленных ядер с очень большими временами жизни должны быть: Pu^{242}, Am^{243}, Cm^{245}, Cm^{246} и 97^{247}.

9. Периодический закон ядер, позволивший нам сделать определенный вывод о структуре всех ядер * и сформулировать основные теоретические принципы: понятие о внешних нуклонах и сердцевине, а также представление о взаимосвязи последних дает возможность четко систематизировать известные ядерные реакции, число которых в настоящее время превышает 1000.

По общепринятой капельно-жидкой модели ядра эти реакции происходят в два этапа:

1) образование возбужденного компаунд-ядра вследствие проникновения бомбардирующей частицы в ядро и слияния ее с этим ядром;

2) разрядка компаунд-ядра с отрывом от ядра нейтрона, протона, α-частицы или выделение энергии в виде γ-кванта. Все ядерные реакции, за исключением реакции деления тяжелых ядер при захвате нейтрона (n, f), протекают таким образом, что ядро переходит в близкое состояние с изменением числа нуклонов максимум на четыре единицы, но чаще всего на одну единицу. Этот факт с точки зрения капельно-жидкой теории ядра, по которой все нуклоны в ядре считаются равноправными, не может быть удовлетворительно объяснен.

Мы можем, до некоторой степени, преодолеть последнюю трудность, пользуясь при рассмотрении ядерных реакций конфигурациями внешних нуклонов и структурой сердцевины ядер, которые представляют собой квантованную систему с дискретными уровнями энергии. Для большей наглядности мы рассмотрим именно те ядерные реакции, для которых определены величины энергетических эффектов, т. е. изменения ядерной энергии.

а) Напишем две реакции для ядра F^{19}, протекающие под воздействием протона:

$$1.\quad F^{19} + p \rightarrow Ne^{19} + n - 3{,}97\ \text{MeV}.$$

$$2.\quad F^{19} + p \rightarrow O^{16} + \alpha + 8{,}15\ \text{MeV}.$$

---

* Из всех известных к настоящему времени ядер лишь ядро C^{10} (β^+) не могло быть внесено в периодическую таблицу. Допустимая структура этого ядра $\left(\begin{array}{cc|cc} & n & & \\ & | & | & |\,| \\ 4 & p & p & p \end{array}\right)$ обладает конфигурацией внешних нуклонов, не отвечающей конфигурациям, указываемым периодической таблицей. Если существование ядра C^{10} бесспорно, то его необходимо отнести к категории «вырожденных» ядер.

Такая большая разница в энергетическом эффекте для приведенных двух реакций легко объяснима при учете структур этих ядер. Если изобразить структуры этих ядер, то для первой реакции имеем

$$8\overset{n}{\underset{p}{|}}\left|\overset{n}{\underset{p}{|}}\underset{n}{|}\right. + \underset{p}{|} \rightarrow 8\overset{n}{\underset{p}{|}}\left|\overset{n}{\underset{p}{|}}\underset{p}{|}\,|\right. + \underset{n}{\vdots} - 3{,}97\ \text{MeV},$$

для второй —

$$8\overset{n}{\underset{p}{|}}\left|\overset{n}{\underset{p}{|}}\underset{n}{|}\right. + \underset{p}{|} \rightarrow 8\overset{n}{\underset{p}{|}}\left|\,|+2\overset{n}{\underset{p}{|}}\right|\,| + 8{,}15\ \text{MeV}.$$

Первая реакция, естественно, должна проходить труднее, чем вторая, так как при первой реакции от присоединения протона происходит вылет внешнего нейтрона из дозволенной ячейки, требующий расхода энергии. При второй реакции происходит захват того же нейтрона бомбардирующим протоном с образованием протон-нейтронной пары $\overset{n}{\underset{p}{|}}$, которая, спариваясь со второй имеющейся парой $\overset{n}{\underset{p}{|}}$, дает α-частицу со стойкой сердцевиной и с выделением большой энергии.

В качестве иллюстрации приведем также реакции для ядра B^{10}, идущие под воздействием дейтронов с различными величинами энергетических эффектов:

$$1.\ B^{10}\left[4\overset{n}{\underset{p}{|}}\,\middle|\,\overset{n}{\underset{p}{|}}\,|\right] + d\left[\overset{n}{\underset{p}{|}}\right] \rightarrow C^{11}\left[4\overset{n}{\underset{p}{|}}\,\middle|\,\overset{n}{\underset{p}{|}}\underset{p}{|}\,|\right] + n\left[\underset{n}{\vdots}\right] + 6{,}08\ \text{MeV}.$$

$$2.\ B^{10}\left[4\overset{n}{\underset{p}{|}}\,\middle|\,\overset{n}{\underset{p}{|}}\,|\right] + d\left[\overset{n}{\underset{p}{|}}\right] \rightarrow B^{11}\left[4\overset{n}{\underset{p}{|}}\,\middle|\,\overset{n}{\underset{p}{|}}\underset{n}{|}\right] + p\left[\underset{p}{|}\right] + 9{,}14\ \text{MeV}.$$

$$3.\ B^{10}\left[4\overset{n}{\underset{p}{|}}\,\middle|\,\overset{n}{\underset{p}{|}}\,|\right] + d\left[\overset{n}{\underset{p}{|}}\right] \rightarrow Be^{8}\left[4\overset{n}{\underset{p}{|}}\,\middle|\,|\right] + \alpha\left[2\overset{n}{\underset{p}{|}}\,\middle|\,|\right] + 17{,}76\ \text{MeV}.$$

Из структур ядер, участвующих в этих процессах, видно, что во всех случаях взаимодействуют внешние нуклоны B^{10} с нуклонами d. В первых двух реакциях дейтрон, попадая в ядро B^{10}, распадается на составные частицы — протон и нейтрон, причем протон находится в стабильной, а нейтрон в недозволенной ячейке: $d\left[\overset{n}{\underset{p}{|}}\right] \rightarrow p\left[\underset{p}{|}\right] + n\left[\underset{n}{\vdots}\right]$. Вследствие того обстоятельства, что во внешней части ядра B^{10} имеется пустующая дозволенная «нейтронная» ячейка, нейтрон дейтрона при второй реакции легко попадает в эту ячейку со значительно большим выходом энергии. В случае же первой реакции выход энергии относительно меньше, так как имеет место простое присоединение протона дейтрона со своей дозволенной ячейкой.

В третьей реакции протон-нейтронная пара внешней части ядра B^{10} спаривается с протон-нейтронной парой бомбардирующего дейтрона с образованием α-частицы, которая в момент синтезирования дает большой выигрыш энергии:

$$\overset{n}{\underset{p}{|}} + \overset{n}{\underset{p}{|}} \to 2\,\overset{n}{\underset{p}{|}}\,\Big|\,\Big|\;|\,.$$

Значительно большая энергия, выделяемая при третьей реакции, обязана именно синтезу α-частицы, которая состоит только из стойкой сердцевины, в результате спаривания двух протон-нейтронных пар. Таким образом, сама структура ядра $B^{10}\left[4\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ |\ |\right]$ указывает на то, что в случае полного присоединения дейтрона $\left[\overset{n}{\underset{p}{|}}\right]$ может иметь место лишь образование α-частицы с большим выигрышем энергии.

Аналогично вышеприведенным реакциям мы сопоставим реакции и для других ядер, по структурам которых легко определяется как вероятность и механизм данного процесса, так и природа активности получаемого ядра в результате данной реакции

$$N^{14}\left[6\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ |\right] + d\left[\overset{n}{\underset{p}{|}}\right] \to O^{15}\left[6\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{p}{|}\ |\right] + n\left[\underset{n}{\vdots}\right] + 5{,}15\ \text{MeV};$$

$$N^{14}\left[6\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ |\right] + d\left[\overset{n}{\underset{p}{|}}\right] \to N^{15}\left[6\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\right] + p\left[\underset{p}{|}\right] + 8{,}55\ \text{MeV};$$

$$N^{14}\left[6\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ |\right] + d\left[\overset{n}{\underset{p}{|}}\right] \to C^{12}\left[6\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ |\right] + \alpha\left[2\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ |\right] + 13{,}40\ \text{MeV}.$$

$$Na^{23}\left[10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\right] + n\left[\underset{n}{\vdots}\right] \to Ne^{23}\left[10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\ \underset{n}{\vdots}\right] + p\left[\underset{p}{|}\right] - 4{,}22\ \text{MeV};$$

$$Na^{23}\left[10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\right] + d\left[\overset{n}{\underset{p}{|}}\right] \to Na^{24}\left[10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\ \underset{n}{\vdots}\right] + p\left[\underset{p}{|}\right] + 4{,}92\ \text{MeV};$$

$$Na^{23}\left[10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\right] + d\left[\overset{n}{\underset{p}{|}}\right] \to Ne^{21}\left[10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \underset{n}{|}\right] + \alpha\left[2\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ |\right] + 6{,}85\ \text{MeV}.$$

$$Na^{23}\left[10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\right] + p\left[\underset{p}{|}\right] \to Mg^{23}\left[10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{p}{|}\ |\right] + n\left[\underset{n}{\vdots}\right] - 4{,}58\ \text{MeV};$$

$$Na^{23}\left[10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\right] + p\left[\underset{p}{|}\right] \to Ne^{20}\left[10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ |\right] + \alpha\left[2\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \middle|\ |\right] + 2{,}14\ \text{MeV}.$$

$$Ni^{61}\left[28\ \overset{n}{\underset{p}{|}},\ 2\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\ \middle|\ \underset{n}{|}\right] + p\left[\underset{p}{|}\right] \to Cu^{61}\left[28\ \overset{n}{\underset{p}{|}},\ 2\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\ \middle|\ \underset{p}{|}\ |\right] + n\left[\underset{n}{\vdots}\right] - 3{,}0\ \text{MeV}.$$

$$Ni^{64}\left[28\ \overset{n}{\underset{p}{|}},\ 3\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\right] + p\left[\underset{p}{|}\right] \to Cu^{64}\left[28\ \overset{n}{\underset{p}{|}},\ 3\overset{n}{\underset{n}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ |\ \rightleftarrows 28\ \overset{n}{\underset{p}{|}},\ 2\overset{n}{\underset{n}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\ \underset{n}{\vdots}\right] + n\left[\underset{n}{\vdots}\right] - 2{,}5\ \text{MeV}.$$

$$Cu^{63}\left[28\ \overset{n}{\underset{p}{|}},\ 2\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\right] + p\left[\underset{p}{|}\right] \to Zn^{63}\left[28\ \overset{n}{\underset{p}{|}},\ 2\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{p}{|}\ |\right] + n\left[\underset{n}{\vdots}\right] - 4{,}0\ \text{MeV};$$

$$Cu^{63}\left[28\ \overset{n}{\underset{p}{|}},\ 2\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\right] + d\left[\overset{n}{\underset{p}{|}}\right] \to Cu^{64}\left[28\ \overset{n}{\underset{p}{|}},\ 2\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\ \underset{n}{\vdots}\right] + p\left[\underset{p}{|}\right] + 5{,}7\ \text{MeV};$$

$$Cu^{63}\left[28\ \overset{n}{\underset{p}{|}},\ 2\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\right] + d\left[\overset{n}{\underset{p}{|}}\right] \to Zn^{63}\left[28\ \overset{n}{\underset{p}{|}},\ 2\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\ \middle|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{p}{|}\ |\right] + 2n\left[2\ \underset{n}{\vdots}\right] - 5{,}3\ \text{MeV}.$$

$$Zn^{68}\left[30\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\,3\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\;\Big|\;\overset{n}{\overset{|}{n}}\right]+p\left[\overset{|}{p}\right]\to Ga^{68}\left[30\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\,3\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\;\Big|\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\;|\right]+n\left[\overset{:}{n}\right]-3{,}5\,\mathrm{MeV};$$

$$As^{75}\left[32\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\,4\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\;\Big|\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\overset{|}{n}\right]+d\left[\overset{n}{\overset{|}{p}}\right]\to As^{76}\left[32\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\,4\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\;\Big|\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\overset{|}{n}\;\overset{:}{n}\rightleftarrows 32\,\overset{n}{\overset{|}{p}},\,5\,\overset{n}{\overset{|}{n}}\;\Big|\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\;|\right]+$$

$$+\,p\left[\overset{|}{p}\right]+5{,}8\,\mathrm{MeV}.$$

б) Ядерные реакции могут идти не только в результате взаимодействия внешних нуклонов с бомбардирующими частицами, но также за счет нуклонов сердцевины. Ввиду того что силы взаимодействия между нуклонами внутри сердцевины полностью насыщены, такие реакции являются сильно эндотермическими. Например:

$$Be^{9}\left[4\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;\overset{|}{n}\right]+\gamma\to Li^{8}\left[2\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\overset{|}{n}\;\overset{:}{n}\right]+p\left[\overset{|}{p}\right]-18{,}0\,\mathrm{MeV};$$

$$C^{12}\left[6\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;|\right]+\gamma\to C^{11}\left[4\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\overset{|}{p}\;|\right]+n\left[\overset{:}{n}\right]-18{,}7\,\mathrm{MeV};$$

$$O^{16}\left[8\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;|\right]+\gamma\to O^{15}\left[6\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\overset{|}{p}\;|\right]+n\left[\overset{:}{n}\right]-16{,}3\,\mathrm{MeV};$$

$$Mg^{24}\left[12\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;|\right]+\gamma\to Mg^{23}\left[10\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\overset{|}{p}\;|\right]+n\left[\overset{:}{n}\right]-16{,}4\,\mathrm{MeV};$$

$$Si^{28}\left[14\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;|\right]+\gamma\to Si^{27}\left[12\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\overset{|}{p}\;|\right]+n\left[\overset{:}{n}\right]-16{,}9\,\mathrm{MeV};$$

$$S^{32}\left[16\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;|\right]+\gamma\to S^{31}\left[14\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\overset{|}{p}\;|\right]+n\left[\overset{:}{n}\right]-15{,}0\,\mathrm{MeV};$$

$$Fe^{54}\left[26\overset{n}{\overset{|}{p}},\;\overset{n}{\overset{|}{n}}\;\Big|\;|\right]+\gamma\to Fe^{53}\left[24\;\overset{n}{\overset{|}{p}},\;\overset{n}{\overset{|}{n}}\;\Big|\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\overset{|}{p}\;|\right]+n\left[\overset{:}{n}\right]-14{,}2\,\mathrm{MeV};$$

Во всех этих реакциях в сердцевинах исходных ядер под воздействием γ-лучей происходит возбуждение, распаривание и распад α-частицы по схеме: $2\overset{n}{\overset{|}{p}}\Big|\overset{|}{\to}\overset{n}{\overset{|}{p}}\,\overset{n}{\overset{|}{p}}\to\overset{n}{\overset{|}{p}}+\overset{|}{p}+\overset{:}{n}$, отдельные нуклоны которой становятся внешними нуклонами ядра. Так как свободный протон в отличие от нейтрона расположен в дозволенной ячейке и имеет стабильную структуру $\left(\overset{|}{p}\right)$, то энергетически наиболее возможен в приведенных реакциях вылет нейтрона. Исключение составляет первая реакция, которая идет с вылетом протона. Это исключение связано со структурой внешней части исходного ядра Be^{9}, которое имеет один внешний нейтрон в дозволенной ячейке, обеспечивающий отрыв протона.

в) При ядерных реакциях может происходить вылет α-частицы из сердцевины и без ее распада в результате полного присоединения бомбардирующих частиц к внешним нуклонам ядра. Это присоединение сопровождается выделением энергии, достаточной для расшатывания сердцевины с отрывом α-частицы. Реакции такого типа можно иллюстрировать следующими примерами:

$$Li^{6}\left[2\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;\overset{n}{\overset{|}{p}}\;|\right]+n\left[\overset{:}{n}\right]\to T^{8}\left[\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\overset{:}{n}\right]+\alpha\left[2\overset{n}{\overset{|}{p}}\;\Big|\;|\right]+4{,}67\,\mathrm{MeV};$$

$$B^{10}\left[\begin{array}{c|c} n & n \\ | & |\;| \\ 4p & p \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right] \to Li^{7}\left[\begin{array}{c|c} n & n \\ | & |\;| \\ 2p & p\;n \end{array}\right] + \alpha\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right] + 2{,}75\ \text{MeV};$$

$$C^{13}\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 6p & n \end{array}\right] + d\left[\begin{array}{c} n \\ | \\ p \end{array}\right] \to B^{11}\left[\begin{array}{c|c} n & n \\ | & |\;| \\ 4p & p\;n \end{array}\right] + \alpha\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right] + 5{,}24\ \text{MeV};$$

$$B^{10}\left[\begin{array}{c|c} n & n \\ | & |\;| \\ 4p & p \end{array}\right] + p\left[\begin{array}{c} \\ | \\ p \end{array}\right] \to Be^{7}\left[\begin{array}{c|c} n & n \\ | & |\;|\;| \\ 2p & p\;p \end{array}\right] + \alpha\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right] + 1{,}04\ \text{MeV};$$

$$F^{19}\left[\begin{array}{c|c} n & n \\ | & |\;| \\ 8p & p\;n \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right] \to N^{16}\left[\begin{array}{c|c} n & n \\ | & |\;|\;: \\ 6p & p\;n\;n \end{array}\right] + \alpha\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right] - 0{,}73\ \text{MeV};$$

$$Ar^{40}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;n & n \\ |\;\;\;| & | \\ 48p,\,n & n \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right] \to S^{37}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;n & n \\ |\;\;\;| & |\;: \\ 16p,\,n & n\;n \end{array}\right] + \alpha\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right] - 1{,}80\ \text{MeV}.$$

Из приведенных реакций видно, что степень экзотермичности зависит от природы возникающих конфигураций внешних нуклонов. Энергетические эффекты реакций — наибольшие при образовании стабильных конфигураций внешних нуклонов, как, например, в случае возникновения стабильной конфигурации $\begin{array}{cc} n & \\ | & | \\ p & n \end{array}$, и являются наименьшими при образовании нестабильных — $\begin{array}{ccc} n & & \\ | & | & : \\ p & n & n \end{array}$ и $\begin{array}{cc} n & \\ | & : \\ n & n \end{array}$.

То обстоятельство, что действительно конфигурация внешних нуклонов $\begin{array}{cc} n & \\ | & | \\ p & n \end{array}$ является весьма стойкой, подтверждается значительным числом известных эндотермических реакций:

$$Al^{27}\left[\begin{array}{c|c} n & n \\ | & |\;| \\ 12p & p\;n \end{array}\right] + \gamma \to Al^{26}\left[\begin{array}{c|c} n & n \\ | & |\;| \\ 12p & p \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right] - 14{,}4\ \text{MeV};$$

$$P^{31}\left[\begin{array}{c|c} n & n \\ | & |\;| \\ 14p & p\;n \end{array}\right] + \gamma \to P^{30}\left[\begin{array}{c|c} n & n \\ | & |\;| \\ 14p & p \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right] - 12{,}4\ \text{MeV};$$

$$K^{39}\left[\begin{array}{c|c} n & n \\ | & |\;| \\ 18p & p\;n \end{array}\right] + \gamma \to K^{38}\left[\begin{array}{c|c} n & n \\ | & |\;| \\ 18p & p \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right] - 13{,}6\ \text{MeV};$$

$$Cu^{63}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 28p,\;2n & p\;n \end{array}\right] + \gamma \to Cu^{62}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 28p,\;2n & p \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right] - 10{,}9\ \text{MeV};$$

$$Cu^{65}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 28p,\;3n & p\;n \end{array}\right] + \gamma \to Cu^{64}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 28p,\;3n & p \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right] - 10{,}2\ \text{MeV};$$

$$Br^{79}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 34p,\;4n & p\;n \end{array}\right] + \gamma \to Br^{78}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 34p,\;4n & p \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right] - 10{,}8\ \text{MeV};$$

$$Br^{81}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 34p,\;5n & p\;n \end{array}\right] + \gamma \to Br^{80}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 34p,\;5n & p \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right] - 10{,}3\ \text{MeV};$$

$$Sb^{121}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 50p,\;9n & p\;n \end{array}\right] + \gamma \to Sb^{120}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 50p,\;9n & p \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right] - 9{,}3\ \text{MeV};$$

$$Ta^{181}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 72p,\;17n & p\;n \end{array}\right] + \gamma \to Ta^{180}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 72p,\;17n & p \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right] - 7{,}8\ \text{MeV};$$

$$Bi^{209}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 82p,\;21n & p\;n \end{array}\right] + \gamma \to Bi^{208}\left[\begin{array}{c|c} n\;\;\;\;n & n \\ |\;\;\;\;\;| & |\;| \\ 82p,\;21n & p \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right] - 7{,}3\ \text{MeV}.$$

Как видно из приведенных уравнений ядерных процессов, в первых трех реакциях энергетический эффект остается приблизительно постоянным и в среднем равен $\sim 13{,}5$ MeV; в последующих реакциях этот эффект постепенно падает до 7,3 MeV. Указанное закономерное изменение в величинах энергетического эффекта, очевидно, зависит от числа «нейтронных» ячеек сердцевины. В первых трех реакциях все исходные ядра Al^{27}, P^{31} и K^{39} не содержат в сердцевине «нейтронных» ячеек; следовательно, энергетические эффекты для них имеют приблизительно постоянное значение (13,5 MeV). В сердцевинах исходных ядер, участвующих в последующих реакциях, имеет место постепенное увеличение числа «нейтронных» ячеек, появление которых, вероятно, ослабляет связь внешнего холостого нейтрона с сердцевиной ядра, поэтому и наблюдается постепенное уменьшение энергетического эффекта от 13,5 до 7,3 MeV.

г) Таким образом, по своему характеру вылет α-частицы при ядерных реакциях имеет двоякое происхождение, а именно, вылет α-частицы может происходить или за счет имеющихся в сердцевине ядра уже «готовых» α-частиц, или благодаря синтезу (образованию) ее из внешних нуклонов исходного ядра и бомбардирующей частицы.

Для наглядности приведем еще ряд уравнений соответствующих ядерных реакций:

$$1.\ Li^6\left[\begin{array}{c|cc} n & n & \\ | & | & | \\ 2p & p & \end{array}\right]+d\left[\begin{array}{c} n \\ | \\ p \end{array}\right]\to He^4\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right]+22{,}2\ \text{MeV}.$$

$$2.\ B^{11}\left[\begin{array}{c|cc} n & n & \\ | & | & | \\ 4p & p & n \end{array}\right]+p\left[\begin{array}{c} \\ | \\ p \end{array}\right]\to Be^8\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 4p & \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right]+8{,}6\ \text{MeV}.$$

$$3.\ B^{11}\left[\begin{array}{c|cc} n & n & \\ | & | & | \\ 4p & p & n \end{array}\right]+d\left[\begin{array}{c} n \\ | \\ p \end{array}\right]\to Be^9\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 4p & n \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right]+8{,}13\ \text{MeV}.$$

$$4.\ N^{15}\left[\begin{array}{c|cc} n & n & \\ | & | & | \\ 6p & p & n \end{array}\right]+p\left[\begin{array}{c} \\ | \\ p \end{array}\right]\to C^{12}\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 6p & \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right]+5{,}0\ \text{MeV}.$$

$$5.\ N^{15}\left[\begin{array}{c|cc} n & n & \\ | & | & | \\ 6p & p & n \end{array}\right]+d\left[\begin{array}{c} n \\ | \\ p \end{array}\right]\to C^{13}\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 6p & n \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right]+7{,}54\ \text{MeV}.$$

$$6.\ O^{16}\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 8p & \end{array}\right]+d\left[\begin{array}{c} n \\ | \\ p \end{array}\right]\to N^{14}\left[\begin{array}{c|cc} n & n & \\ | & | & | \\ 6p & p & \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right]-3{,}13\ \text{MeV}.$$

$$7.\ F^{19}\left[\begin{array}{c|cc} n & n & \\ | & | & | \\ 8p & p & n \end{array}\right]+d\left[\begin{array}{c} n \\ | \\ p \end{array}\right]\to O^{17}\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 8p & n \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right]+9{,}84\ \text{MeV}.$$

$$8.\ Ne^{20}\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 10p & \end{array}\right]+n\left[\begin{array}{c} \\ : \\ n \end{array}\right]\to O^{17}\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 8p & n \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{c|c} n & \\ | & | \\ 2p & \end{array}\right]-0{,}6\ \text{MeV}.$$

Из приведенных реакций видно, что вылет α-частиц сопровождается различными энергетическими эффектами. Все реакции, при которых имеет место синтез α-частицы, характеризуются весьма высокими энергетическими эффектами. Такими являются реакции (1—5, 7). Наоборот, в реакциях (6, 8) происходит вылет готовых α-частиц из сердцевины и поэтому энергетические эффекты их значительно меньше.

д) Нами было показано, что в ядерных реакциях вылет α-частиц из сердцевины происходит вследствие выигрыша энергии от присоединения бомбардирующих частиц к внешним нуклонам ядра. Аналогично могут вести себя и нейтроны сердцевины за счет захвата бомбардирующих частиц внешними нуклонами. Так как в энергетических ячейках сердцевины нейтроны расположены попарно, то один нейтрон вылетать из нее не может; они всегда должны вылетать попарно. В качестве подтверждения этого приведем реакции, при которых наблюдается вылет одновременно нескольких нейтронов.

$$\mathrm{Cr}^{52}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \\ 24\,p,\,2\,n & \end{array}\right]+d\left[\begin{array}{c} n \\ \vert \\ p \end{array}\right]\to \mathrm{Mn}^{52}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & n \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \;\; \vert \\ 24\,p,\,n & p \end{array}\right]+2n\left[\begin{array}{c} : \\ 2\;n \end{array}\right];$$

$$\mathrm{Se}^{82}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & n \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \\ 34\,p,\,6\,n & n \end{array}\right]+d\left[\begin{array}{c} n \\ \vert \\ p \end{array}\right]\to \mathrm{Br}^{82}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & n \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \;\; \vert \;\; : \\ 34\,p,\,5\,n & p\;n\;n \end{array}\right]+2n\left[\begin{array}{c} : \\ 2\;n \end{array}\right];$$

$$\mathrm{Ag}^{109}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & n \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \;\; \vert \\ 46\,p,\,7\,n & p\;n \end{array}\right]+n\left[\begin{array}{c} : \\ n \end{array}\right]\to \mathrm{Ag}^{108}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & n \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \;\; \vert \;\; : \\ 46\,p,\,6\,n & p\;n\;n \end{array}\right]+2n\left[\begin{array}{c} : \\ 2\;n \end{array}\right];$$

$$\mathrm{Cd}^{116}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & n \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \\ 48\,p,\,9\,n & n \end{array}\right]+n\left[\begin{array}{c} : \\ n \end{array}\right]\to \mathrm{Cd}^{115}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & n \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \;\; : \\ 48\,p,\,8\,n & n\;n \end{array}\right]+2n\left[\begin{array}{c} : \\ 2\;n \end{array}\right];$$

$$\mathrm{Pt}^{194}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \\ 78\,p,\,19\,n & \end{array}\right]+d\left[\begin{array}{c} n \\ \vert \\ p \end{array}\right]\to \mathrm{Au}^{193}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \;\; \vert \\ 78\,p,\,18\,n & p \end{array}\right]+3n\left[\begin{array}{c} : \\ 3\;n \end{array}\right].$$

e) α-частицы, подобно бомбардирующим нейтронам, протонам и дейтронам, могут взаимодействовать с внешними нуклонами ядра, как, например, в реакциях:

$$\mathrm{Mg}^{25}\left[\begin{array}{r|l} n & \\ \vert & \vert \\ 12p & n \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{r|l} n & \\ \vert & \vert \\ 2p & \end{array}\right]\to \mathrm{Al}^{28}\left[\begin{array}{r|l} n & n \;\;\; : \\ \vert & \vert \;\; \vert \;\; : \\ 12p & p\;n\;n \end{array}\right]+p\left[\begin{array}{c} \vert \\ p \end{array}\right]-1{,}05\ \mathrm{MeV}.$$

$$\mathrm{S}^{32}\left[\begin{array}{r|l} n & \\ \vert & \vert \\ 16p & \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{r|l} n & \\ \vert & \vert \\ 2p & \end{array}\right]\to \mathrm{Cl}^{35}\left[\begin{array}{r|l} n & n \\ \vert & \vert \;\; \vert \\ 16p & p\;n \end{array}\right]+p\left[\begin{array}{c} \vert \\ p \end{array}\right]-2{,}10\ \mathrm{MeV};$$

$$\mathrm{Ne}^{20}\left[\begin{array}{r|l} n & \\ \vert & \vert \\ 10p & \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{r|l} n & \\ \vert & \vert \\ 2p & \end{array}\right]\to \mathrm{Na}^{23}\left[\begin{array}{r|l} n & n \\ \vert & \vert \;\; \vert \\ 10p & p\;n \end{array}\right]+p\left[\begin{array}{c} \vert \\ p \end{array}\right]-2{,}54\ \mathrm{MeV};$$

$$\mathrm{Si}^{28}\left[\begin{array}{r|l} n & \\ \vert & \vert \\ 14p & \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{r|l} n & \\ \vert & \vert \\ 2p & \end{array}\right]\to \mathrm{P}^{31}\left[\begin{array}{r|l} n & n \\ \vert & \vert \;\; \vert \\ 14p & p\;n \end{array}\right]+p\left[\begin{array}{c} \vert \\ p \end{array}\right]-2{,}23\ \mathrm{MeV}.$$

Все эти реакции являются эндотермическими, так как происходит распаривание и распад бомбардирующей α-частицы.

Однако бомбардирующие α-частицы могут захватываться и сердцевиной ядра с выделением энергии, достаточной для вылета внешних нуклонов или нейтронов сердцевины. Механизм данных процессов может быть удовлетворительно описан на основании использования наших ядерных структур. Например:

$$1.\ \mathrm{B}^{11}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n & n \\ \;\;\;\vert & \vert \;\; \vert \\ 4\;p & p\;n \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n & \\ \;\;\;\vert & \vert \\ 2\;p & \end{array}\right]\to \mathrm{C}^{14}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n & n \\ \;\;\;\vert & \vert \\ 6\;p & n \end{array}\right]+p\left[\begin{array}{c} \vert \\ p \end{array}\right]+0{,}66\ \mathrm{MeV}.$$

$$2.\ \mathrm{Al}^{27}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n & n \\ \;\;\;\vert & \vert \;\; \vert \\ 12\;p & p\;n \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n & \\ \;\;\;\vert & \vert \\ 2\;p & \end{array}\right]\to \mathrm{P}^{30}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n & n \\ \;\;\;\vert & \vert \;\; \vert \\ 14\;p & p \end{array}\right]+n\left[\begin{array}{c} : \\ n \end{array}\right]-2{,}93\ \mathrm{MeV}.$$

$$3.\ \mathrm{P}^{31}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n & n \\ \;\;\;\vert & \vert \;\; \vert \\ 14\;p & p\;n \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n & \\ \;\;\;\vert & \vert \\ 2\;p & \end{array}\right]\to \mathrm{S}^{34}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n & n \\ \;\;\;\vert & \vert \\ 16\;p & n \end{array}\right]+p\left[\begin{array}{c} \vert \\ p \end{array}\right]+0{,}31\ \mathrm{MeV}$$

$$4.\ \mathrm{Ca}^{40}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n & \\ \;\;\;\vert & \vert \\ 20\;p & \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n & \\ \;\;\;\vert & \vert \\ 2\;p & \end{array}\right]\to \mathrm{Sc}^{43}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \;\; n & \\ \;\;\;\vert \;\;\; \vert & \vert \;\; \vert \\ 20\;p,\,n & p \end{array}\right]+p\left[\begin{array}{c} \vert \\ p \end{array}\right]-4{,}27\ \mathrm{MeV}.$$

$$5.\ \mathrm{Ag}^{109}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & n \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \;\; \vert \\ 46\;p,\,7\;n & p\;n \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n & \\ \;\;\;\vert & \vert \\ 2\;p & \end{array}\right]\to \mathrm{In}^{110}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & n \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \;\; \vert \\ 48\;p,\,6\;n & p \end{array}\right]+3n\left[\begin{array}{c} : \\ 3\;n \end{array}\right]$$

$$6.\ \mathrm{Ir}^{193}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & n \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \;\; \vert \\ 76\;p,\,19\;n & p\;n \end{array}\right]+\alpha\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n & \\ \;\;\;\vert & \vert \\ 2\;p & \end{array}\right]\to \mathrm{Au}^{194}\left[\begin{array}{l|l} \;\;\;n \quad n & n \\ \;\;\;\vert \quad \vert & \vert \;\; \vert \\ 78\;p,\,18\;n & p \end{array}\right]+3n\left[\begin{array}{c} : \\ 3\;n \end{array}\right]$$

Из приведенных примеров особенно выделяется реакция (4), которая идет с поглощением большой энергии (4,27 MeV). В данном случае α-частица, захватываясь ядром Ca^{40}, разрушается на составные части. Естественно, что на распаривание и разрушение α-частицы требуется дополнительная энергия, поэтому данная реакция сильно эндотермическая.

В реакциях (5,6) при бомбардировке исходных ядер α-частицами имеет место одновременный вылет трех нейтронов. Бомбардирующая α-частица, захватываясь сердцевиной исходных ядер, выделяет энергию, необходимую для вылета из сердцевины двух нейтронов, размещенных в одной ячейке, и одного внешнего нейтрона, расположенного в незаполненной ячейке.

Таким образом, наши выводы о структурах всех ядер, построенных на основании периодической таблицы в результате анализа значительного числа ядерных реакций, получили удовлетворительное обоснование. В свою очередь, применение структур ядер позволяет определить отдельные активности наиболее достоверных ядер данного химического элемента.

Выводы

1. Детальный анализ основных характеристик и данных относительно атомных ядер позволил объединить все стабильные и активные изотопы в единую систему общей периодической законностью. Сущность периодического закона заключается в том, что по мере увеличения массового числа или общего числа нуклонов ядра последовательное развитие ядерных структур идет с периодической повторяемостью сходных конфигураций, окружающих сердцевину внешних нуклонов, и все свойства, связанные с распределением внешних нуклонов, изменяются периодически.

Конфигурация внешних нуклонов и структура сердцевины ядер представляют собой квантованную систему с дискретными уровнями энергии.

2. Установление периодического закона дало возможность составить представления о структуре всех ядер, которые находятся в хорошем соответствии с известными свойствами изотопов.

3. При помощи периодического закона ядер оказалось возможным уточнить характер и природу мало изученных изотопов различных химических элементов.

Поступила
19.VI.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. С. Саркисов, Журн. физ. химии, 25, 1415, 1951.
2. Э. С. Саркисов, Журн. физ. химии, 24, 487, 1950.
3. Л. Д. Ландау и Я. А. Смородинский, ЖЭТФ, 14, 269, 1944.
4. G. T. Seaborg a. J. Perlman, Rev. Mod. Phys., 20, 585, 1948.
5. J. Mattauch, A. Flammersfeld, Sonderheft ZS. Naturforschung, Tübingen, 1949.
6. Б. Джелепов и С. Петрович, Усп. физ. наук, 40, 497, 1950.

ЭНЕРГИЯ СМЕШЕНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

III. СИСТЕМА ВИСМУТ — СУРЬМА

Я. Е. Гегузин и Б. Я. Пинес

Висмут и сурьма образуют непрерывный ряд растворов как в твердой, так и в жидкой фазах. Диаграмма состояния этой системы (рис. 1) экспериментально исследовалась многими авторами [1], выяснившими, что установление равновесной диаграммы сопряжено со значительными

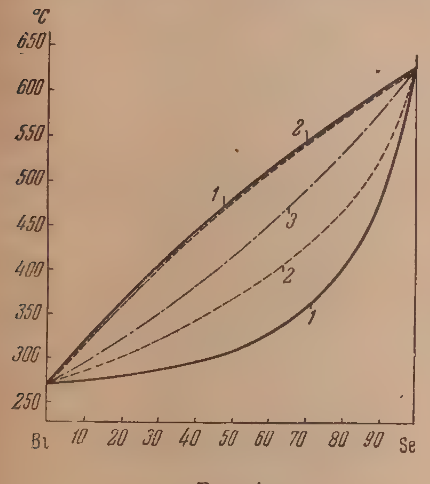


Рис. 1

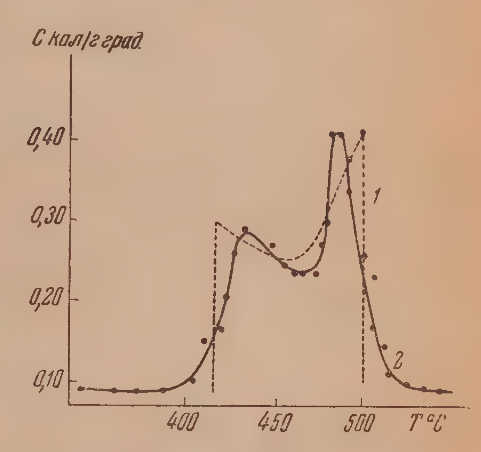


Рис. 2. Bi — Sb (37 — 63). *1* — расчетная кривая; *2* — экспериментальная кривая

трудностями. Данные различных авторов, касающиеся положения линий ликвидуса, практически совпадают, но данные, определяющие положение линии солидуса, существенно расходятся. Линия солидуса, установленная в поздних работах, расположена при более высоких температурах, чем линия, определенная в ранних исследованиях. Д. А. Петров [2] объяснил расхождения в определениях линии солидуса затрудненностью диффузионных процессов в твердой фазе, указав на аналогичную в этом отношении систему германий — кремний, данные о положении линии солидуса которой также последовательно уточнялись в ряде работ.

Определение энергии смешения в твердой и жидкой фазах системы висмут — сурьма может представить интерес для расчета равновесной диаграммы.

Измерения. В связи с сильной окисляемостью и высокой летучестью сурьмы при температурах, близких к ее точке плавления, что может вызвать соответственно занижение или завышение измеряемых значений теплоемкости и теплоты плавления, измерения тепловых эффектов в сплавах этой системы производились на образцах, помещенных под слоем буры описанным ранее методом [5,6]. Цилиндрический тигель был

изготовлен из тонкостенного кварцевого стекла. Сплавы были изготовлены из висмута чистоты 99,98% и сурьмы, технически чистой.

После расплавления в тигле всего количества исследовавшегося сплава его поверхность покрывалась заранее взвешенной бурой. Вместе с бурой сплав перегревался до температуры 800—850° С. При этом бура покрывала поверхность сплава равномерным стеклоподобным слоем. Охлаждение сплава велось весьма медленно — со скоростью 1° в минуту. Малая скорость охлаждения нужна для устранения растрескивания стеклоподобного слоя буры и приближения условий кристаллизации сплава к равновесным условиям. Далее велись измерения при скорости нагрева 1° в 3 мин. Расслоение осуществлялось за 8—9 час. На рис. 2 приведены результаты измерений температурной зависимости теплоемкости в области расслоения для сплава висмут — сурьма 37—63% атомных. Данные для этого сплава являются наиболее достоверными. В связи с отсутствием в системе особых точек результаты измерений для одного сплава могут быть использованы для расчета, относящегося ко всей системе.

Энергии смещения в жидкой и твердой фазах. Для двухфазной системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах теплота плавления может быть представлена как разность энергий жидкого и твердого растворов. Энергии растворов в используемом нами приближении выражаются формулой:

$$E = N\left\{\frac{U_{AA}}{2}(1-a) + \frac{U_{BB}}{2}a + U_0 a(1-a)\right\}. \quad (1)$$

Здесь a — концентрация компонента B, U_{AA} — энергия взаимодействия типа $A-A$, U_{BB} — энергия взаимодействия типа $B-B$, U_0 — энергия смешения раствора.

Теплота плавления сплава концентрации a составит:

$$Q_k = E^{\mathrm{I}} - E^{\mathrm{II}} = Q_A(1-a) + Q_B a + (U_0^{\mathrm{I}} - U_0^{\mathrm{II}})\, a(1-a), \quad (2)$$

где Q_A — теплота плавления компонента A, Q_B — теплота плавления компонента B.

Зная «конфигурационную» теплоту плавления одного сплава и теплоты плавления чистых компонентов, можно по формуле (2) определить разность энергий смешения в твердой и жидкой фазах. Полученное нами экспериментально значение «конфигурационной» теплоты* плавления сплава висмут — сурьма (37—63% атомных) — 2690 кал/моль было использовано для определения величины: $\Delta U_0 = U_0^{\mathrm{I}} - U_0^{\mathrm{II}}$, которая оказалась равной: $\Delta U_0 = -0{,}29 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.

Для раздельного определения U_0^{I} и U_0^{II}, при известной ΔU_0, мы воспользовались значением скачков дополнительной теплоемкости ΔC_L — при переходе сплава через линию ликвидуса. Чтобы найти энергии смешения, нужно знать кроме величины скачка теплоемкости производные $\left(\frac{dx}{dT}\right)$ и $\left(\frac{dy}{dT}\right)$, которые мы определяли по экспериментальной диаграмме [$x(T)$; $y(T)$ — уравнения равновесных линий ликвидуса и солидуса]. В сплавах системы висмут — сурьма можно определить энергию смешения в жидкой фазе надежно, так как: а) линия ликвидуса определена однозначно (в отличие от линии солидуса), так что $\left(\frac{dx}{dT}\right)$, отвечающее равновесной диаграмме, известно; б) вблизи линии ликвидуса осуществление процесса расслоения идет практически равновесно, и экспериментально найденная

---

* При вычислении $Q_k = Q_k(a)$ — тепло, расходуемое на нагрев в области расслоения, определялось по формуле [6]

$$Q_{\text{н}} = \frac{C^{\mathrm{I}} + C^{\mathrm{II}}}{2}.$$

величина скачка теплоемкости при переходе через линию ликвидуса (ΔC_L) достоверна.

Переход через линию солидуса идет неравновесно, поэтому определение величины U_0^{II} ненадежно. Согласно формуле

$$\frac{\Delta C_L}{NT} = \left[\frac{kT}{x(1-x)} - 2U_0^I\right]\left(\frac{dx}{dT}\right)^2. \tag{3}$$

Определенная по этой формуле энергия смешения в жидкой фазе: $U_0^I = +0{,}27\cdot 10^{-13}$ эрг/част.

При помощи значений ΔU_0 и U_0^I можно вычислить U_0^{II}, которая оказывается равной: $U_0^{II} = +0{,}56\cdot 10^{-13}$ эрг/част.

Полученные значения U_0^I и U_0^{II} позволяют проверить выполнение неравенств:

$$U_0^I \leqslant 2kT; \quad U_0^{II} \leqslant 2kT,$$
$$\left|\frac{kq(T_B - T_A)}{U_0^{II} - U_0^I}\right| \geqslant 1. \tag{4}$$

Приняв табличные значения теплот плавления сурьмы ($Q = 2950$ кал/моль) и висмута ($Q = 2570$ кал/моль) и определенные нами значения U_0^I U_0^{II}, можно убедиться, что неравенство (4) удовлетворяется.

Расчет диаграммы. По известным энергиям смешения в твердой и жидкой фазах (U_0^{II} и U_0^I) можно произвести расчет равновесной диаграммы системы висмут — сурьма. Эта возможность в данном случае основана на том, что для определения энергий смешения были использованы экспериментальные величины, не зависящие от частично имевшей место неравновесности прохождения области расслоения: полная теплота плавления и скачок теплоемкости ΔC_L. В качестве исходных уравнений воспользуемся уравнениями кривых, ограничивающих область расслоения в двухфазной системе [3]:

$$kT = \frac{U_0^I x^2 - U_0^{II} y^2 + kqT_A}{q - \ln\frac{1-x}{1-y}} = \frac{U_0^I (1-x)^2 - U_0^{II}(1-y)^2 + kqT_B}{q - \ln\frac{x}{y}}. \tag{5}$$

Введя новые переменные $\xi = \frac{y-x}{2}$ и $\eta = \frac{y+x}{2}$ и разложив логарифмы знаменателей в ряд по степеням ξ/η и $\xi/1-\eta$, можно уравнения (5) записать в виде:

$$T = T_A + \eta(T_B - T_A) + \frac{U_0^I - U_0^{II}}{kq}\eta(1-\eta),$$
$$2\xi = \frac{kq(T_B - T_A) + (1-2\eta)(U_0^I - U_0^{II})}{\frac{kT}{\eta(1-\eta)} - (U_0^I + U_0^{II})}. \tag{6}$$

$T = T(\eta)$ определяет «среднюю» линию на диаграмме, которая легко может быть построена при известной разности $\Delta U_0 = U_0^I - U_0^{II}$. Отклонение $T = T(\eta)$ от прямой определяется величиной и знаком ΔU_0. Для каждого η могут быть вычислены значения отрезков 2ξ, концы которых и определяют положение линий ликвидуса и солидуса. На рис. 3 штрихпунктирной линией изображена зависимость $T = T(\eta)$; пунктиром показаны расчетные по (6) линии ликвидуса и солидуса.

Как видно из рисунков, экспериментальная и расчетная линии ликвидуса почти совпали; положения линий солидуса значительно отличаются,

при этом расчетная линия расположена при более высоких температурах. С учетом приведенных выше замечаний можно полагать, что расчетная линия солидуса точнее описывает диаграмму равновесия, чем экспериментально определенная.

Расчетная диаграмма равновесия обладает асимметрией по отношению к прямой, соединяющей точки плавления чистых компонентов. Эта асимметрия является следствием отличия от нуля разности энергий смешения жидкой и твердой фаз.

Расчет кривой теплоемкости. Дополнительная теплоемкость в области расслоения согласно [4] равна:

$$\Delta C = \frac{a-y}{(x-y)^2}\frac{dx}{dT}\{(U_0^{II}-U_0^{I})\,y\,(1-y) - U_0^{I}(x-y)^2 - Q_A(1-y) - Q_B\,y\} +$$

$$+\frac{x-a}{(x-y)^2}\frac{dy}{dT}\{U_0^{II}(x-y)^2 + (U_0^{II}-U_0^{I})\,x\,(1-x) - Q_A(1-x) - Q_B\,x\}. \quad (7)$$

По известным значениям U_0^{I} и U_0^{II} можно при помощи формулы (7) вычислить ход $\Delta C = \Delta C(T)$ в области расслоения. При вычислении величины x, y, $\frac{dx}{dT}$, $\frac{dy}{dT}$ определялись нами по расчетной диаграмме равновесия. Расчетная кривая $\Delta C = \Delta C(T)$ нанесена пунктиром на рис. 2. Как видно, расчетная кривая качественно повторяет общий ход экспериментальной.

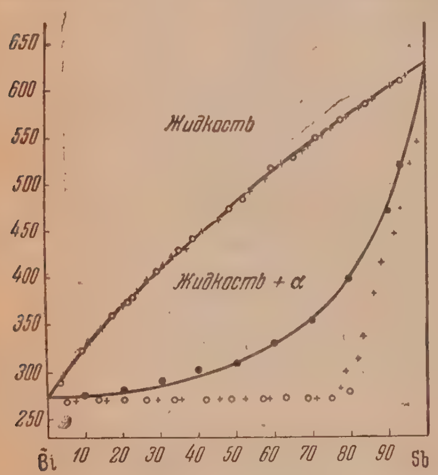


Рис. 3. Bi—Sb, $U_0^{I} = 0{,}27 \cdot 10^{-13}$ эрг/част., $U_0^{II} = 0{,}56 \cdot 10^{18}$ эрг/част. *1* — экспериментальная кривая; *2* — расчетная кривая; *3* — $T = T(\eta)$

Выводы

1. При помощи высокотемпературного адиабатического калориметра измерена температурная зависимость теплоемкости в области расслоения и теплота плавления сплава висмут — сурьма (37—63% атомных).

2. Определены энергии смешения в твердой и жидкой фазах сплавов висмут — сурьма.

3. Значения энергий смешения (U_0^{I} и U_0^{II}) использованы для расчета кривых ликвидуса и солидуса равновесной диаграммы. Оказалось, что расчетная и экспериментальная линии ликвидуса совпадают; экспериментальная линия солидуса расположена при более низких температурах чем расчетная, что, повидимому, вызвано неравновесностью осуществления перехода через эту линию (затрудненностью диффузии в твердой фазе).

Академия Наук УССР
Физико-технический институт
Харьков

Поступила
28. VII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, Металлургиздат, 1941.
2. Д. А. Петров. Журн. физ. химии, 21, 1449, 1947.
3. Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, 13, 411, 1943.
4. Б. Я. Пинес, Журн. физ. химии, 23, 625, 1949.
5. Я. Е. Гегузин и Б. Я. Пинес, Журн. физ. хим., 25, 1228, 1951.
6. Я. Е. Гегузин и Б. Я. Пинес, Журн. физ. хим., 25, 1300, 1951.

ЗАМЕДЛЯЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ НА СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ МЕДИ ВОДОРОДОМ И ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Г. И. Чуфаров, Б. Д. Авербух, Е. П. Татиевская и В. К. Антонов

Предыдущими работами нашей лаборатории [1] было установлено замедляющее влияние водяного пара и углекислоты на скорость восстановления магнетита и гематита водородом и окисью углерода и показано, что оно может быть учтено количественно, исходя из распределения реакционных поверхностей между адсорбированными молекулами обоих газов, вызывающими прямую и обратную реакции.

Учитывая важность фактора торможения для расчета скоростей восстановительных металлургических процессов, представлялось необходимым изучить замедляющее влияние газообразных продуктов реакции на окислах металлов, кинетические закономерности для которых были исследованы в предыдущих работах [2—6].

В литературе имеются только качественные данные о влиянии газообразных продуктов реакции на скорость восстановления окислов меди. Так, в работе Гиншельвуда [7] упоминается лишь о том, что водяной пар замедляет реакцию восстановления окиси меди водородом. В работе Пиза и Тейлора [8] указано, что при восстановлении окиси меди водородом присутствие водяного пара заметно препятствует образованию начальных зерен меди, от которых зона реакции распространяется, т. е. заметно удлиняется индукционный период. Пары воды не влияют на последующую реакцию на границе фаз. Пальмер [9] несколько подробнее исследовал этот вопрос при восстановлении тонких пленок окиси меди водородом и окисью углерода. Он отметил замедляющее влияние водяного пара на восстановление окиси меди водородом и объяснил это замедление адсорбцией водяного пара на поверхности металлической меди. При восстановлении окисью углерода реакция не замедляется образующейся углекислотой, так как, по мнению автора, углекислота не способна вытеснить окись углерода с поверхности металла. Однако в указанных работах нет количественных данных, характеризующих замедление.

В настоящей работе приведены результаты исследования замедляющего влияния газообразных продуктов реакции при восстановлении окислов меди окисью углерода и водородом и результаты измерения адсорбции исходных и получающихся при восстановлении газов на реакционных поверхностях

Исходные материалы

В качестве исходных материалов применялись окись и закись меди, приготовленные следующим образом: окись меди была получена медленным разложением азотнокислой меди при 150—180 С с доведением при 500°С до постоянного веса, точно отвечающего составу CuO. Закись меди была получена диссоциацией окиси меди в вакууме при 850—870° С до постоянного веса, соответствующего составу Cu_2O.

Методика проведения опытов

Изучение скоростей восстановления окислов меди чистыми восстановителями и смесями H_2+H_2O и $CO+CO_2$ проводилось в вакуумной аппаратуре с циркуляцией газа в замкнутом пространстве. Опыты с чистыми газами — окисью углерода или водородом проводились с вымораживанием газообразных продуктов реакции (CO_2 или H_2O) в ловушке, погруженной в жидкий азот. По уменьшению давления окиси углерода или водорода за определенный промежуток времени определялась скорость реакции. Таким образом снималась кинетическая кривая при определенной температуре и определенном начальном давлении газа-восстановителя. При тех же условиях проводились опыты по восстановлению смесями газов. После откачки газа до высокого

вакуума в аппаратуру впускалась смесь газов с определенным процентным содержанием CO_2 или H_2O. На навеску окиси надвигалась печь, нагретая до желаемой температуры, включалась циркуляция и в течение определенного промежутка времени проводилось восстановление. Затем печь сдвигалась, окись меди быстро охлаждалась применением воздушного дутья, и производилось разделение газов. CO_2 или H_2O вымораживались, и измерялось парциальное давление CO или H_2. По изменению парциального давления CO или H_2 подсчитывалась скорость реакции. Таким образом снималась кинетическая кривая для взятой смеси газов.

Предварительными опытами была проверена чистота газов и возможность полного разделения CO_2 и CO или H_2O и H_2 вышеуказанным методом.

Измерение адсорбции H_2, H_2O, CO и CO_2 проводилось в другой аппаратуре с малым объемом системы. Методика проведения опытов была сходна с применявшейся нами при определении величины поверхности [2].

Результаты опытов и их обсуждение

Исследование замедляющего влияния углекислоты на скорость восстановления окислов меди окисью углерода и смесью $CO + CO_2$ проводилось при 200° С и постоянном начальном давлении окиси углерода, равном 200 мм рт. ст.

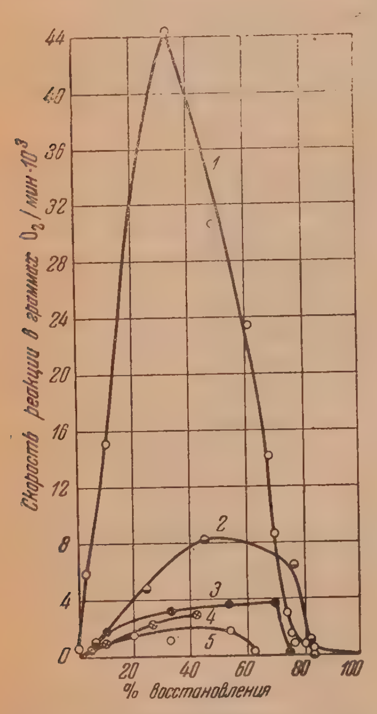


Рис. 1. Восстановление окиси меди окисью углерода и смесями $CO + CO_2$ при 200° С и начальном давлении окиси углерода 200 мм рт. ст. *1* — 0% CO_2, *2* — 10% CO_2, *3* — 30% CO_2, *4* — 50% CO_2, *5* — 70% CO_2

На рис. 1 приведены кинетические кривые для разного процентного содержания CO_2 в газовой фазе. На оси абсцисс отложен процент восстановления, а на

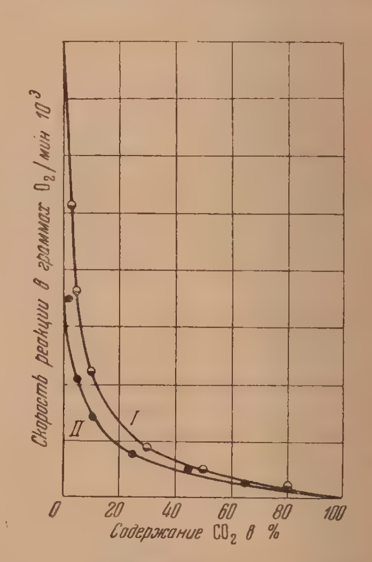


Рис. 2. Влияние углекислоты на скорость восстановления CuO и Cu_2O окисью углерода при 200°С и определенном проценте восстановления твердой фазы (20%) *I* — CuO, *II* — Cu_2O

оси ординат — скорость реакции, выраженная в граммах кислорода, отнятого от окисла за 1 мин. Как видно из рисунка, скорость реакции сильно замедляется углекислотой и тем больше, чем больше CO_2 в первоначальной смеси газов. Эти же опыты, фиксированные по времени, показали, что с увеличением количества CO_2 в газовой фазе значительно удлиняется индукционный период. Так, например, для 10% содержания CO_2 в восстановительном газе начало реакции фиксировалось через 10 мин.,

а при 50% CO_2 — индукционный период удлинялся до 30 мин. Необходимо также отметить, что реакция до конца не доходит, а резко замедляется, хотя в газовой фазе имеется достаточное количество газа-восстановителя для полного восстановления навески окисла.

Замедляющее влияние углекислоты на скорость восстановления окиси меди окисью углерода показано на рис. 2 (кривая *I*), где по оси абсцисс дано содержание CO_2 в процентах, а по оси ординат—скорость реакции для одинакового давления окиси углерода и при постоянном содержании кислорода в твердой фазе. Полученная кривая дает количественную характеристику уменьшения скорости реакции, вызванного присутствием углекислоты.

Такая же серия опытов проведена для выяснения замедляющего влияния углекислоты на скорость восстановления закиси меди окисью углерода. На рис. 3 приведены результаты опытов по восстановлению Cu_2O чистым газом и смесями $CO + CO_2$ при 200° С и начальном давлении CO, равном 200 мм рт. ст. Как видно из рисунка, углекислота оказывает сильное замедляющее влияние на скорость восстановления закиси меди окисью углерода. Конец реакции сильно тормозится даже при восстановлении чистой окисью углерода, а при восстановлении смесями $CO + CO_2$ остановка реакции наблюдается тем раньше, чем больше CO_2 в газовой фазе. С чистой окисью углерода остановка реакции наблюдается при 50—60% восстановления, если же после такой остановки откачать CO и добавить H_2, то реакция снова начинается, постепенно развиваясь, и окисел можно полностью восстановить. Такое резкое уменьшение скорости реакции в случае восстановления закиси меди окисью углерода уже отмечалось нами раньше, и ему дано соответствующее объяснение [4].

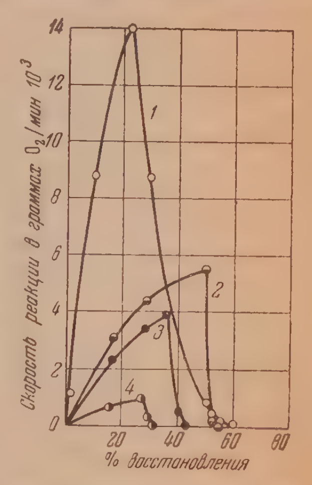


Рис. 3. Восстановление закиси меди окисью углерода и смесями $CO + CO_2$ при 200°С и начальном давлении CO, равном 200 мм рт. ст. *1* — 0% CO_2, *2* — 10% CO_2, *3* — 30% CO_2, *4* — 70% CO_2

Количественная характеристика замедляющего влияния углекислоты на скорость восстановления закиси меди окисью углерода при постоянном содержании кислорода в твердой фазе и постоянном давлении CO показана на рис. 2 (кривая *II*). Как видно из рисунка, для обоих окислов меди вначале при небольшом увеличении содержания CO_2 в газе скорость реакции резко снижается, затем после 20% содержания углекислоты дальнейшее повышение последней уже не так сильно влияет на скорость восстановления.

Торможение реакции газообразными продуктами выражается в удлинении индукционного периода, в общем снижении скорости и в практическом прекращении реакции задолго до достижения полного восстановления. Это торможение должно быть связано с адсорбцией газов. И действительно, скорость реакции подчиняется следующему уравнению:

$$v = \frac{k_1 p_{CO}^m}{p_{CO_2}^n},$$

где p_{CO} и p_{CO_2} — парциальные давления газов, исходных и получающихся в процессе восстановления.

На рис. 2 рассчитанные по вышеприведенному уравнению точки по скоростям восстановления CuO и Cu_2O смесью газов $CO + CO_2$ хорошо укладываются на кривые, построенные по экспериментальным данным.

Опыты по восстановлению смесями $CO + CO_2$ проводились при одинаковом начальном давлении окиси углерода, и менялось только парциальное давление CO_2. Поэтому расчеты скоростей велись по упрощенному уравнению $v = \frac{k_2}{p^n_{CO_2}}$ (так как p_{CO} для определенного процента восстановления постоянно), где n для CuO по нашим опытным данным равно 0,663, а для Cu_2O = 0,544.

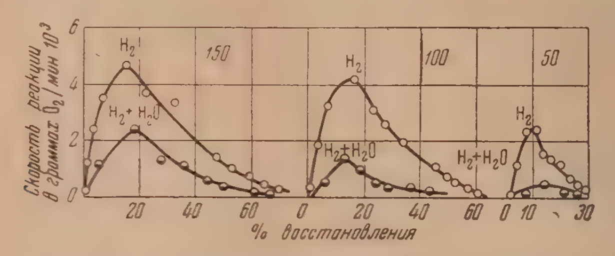


Рис. 4. Восстановление окиси меди водородом и смесью $H_2 + H_2O$ при 200°C и трех начальных давлениях водорода: 150, 100 и 50 мм рт. ст.

Наличие в кинетическом уравнении дробных показателей степеней для парциальных давлений указывает на неоднородность поверхности, на которой происходит адсорбция и реакция газов.

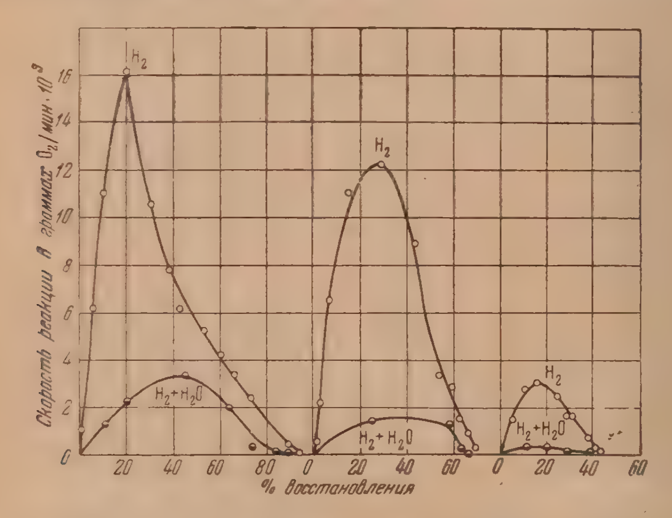


Рис. 5. Восстановление закиси меди водородом и смесью $H_2 + H_2O$ при 200°C и трех начальных давлениях водорода: 150, 100 и 50 мм рт. ст.

Замедляющее влияние водяного пара на скорость восстановления окислов меди водородом не удалось исследовать в тех же условиях, как в опытах по замедляющему влиянию углекислоты, так как упругость насыщенного водяного пара при комнатной температуре измеряется всего 15—20 мм рт. ст. Для получения различного процентного содержания водяного пара в смеси газов $H_2 + H_2O$ бралось всегда равновесное давление водяного пара при комнатной температуре и менялось парциальное давление водорода.

При 200° С были проведены опыты по восстановлению окиси и закиси меди сухим и влажным водородом при начальных давлениях водорода 50, 100 и 150 мм рт. ст. На рис. 4 и 5 сопоставлены кинетические кривые вос-

становления CuO и Cu_2O сухим водородом и смесью $H_2 + H_2O$ при трех начальных давлениях водорода. Как видно из рисунков, водяной пар сильно замедляет скорость восстановления обоих окислов. На рис. 6 сопоставлены скорости восстановления CuO и Cu_2O сухим водородом и смесью $H_2 + H_2O$ при одинаковом парциальном давлении водяного пара в газовой фазе и определенном проценте восстановления твердого окисла (20). Из рисунка видно, что скорости восстановления обоих окислов смесью газов почти одинаковы и пропорциональны парциальному давлению водорода в первой степени.

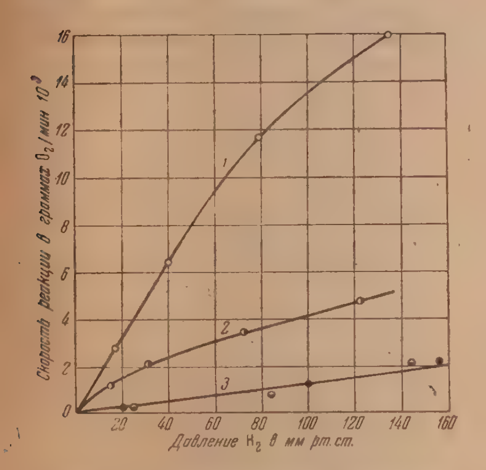


Рис. 6. Сопоставление скоростей восстановления CuO и Cu_2O при 200°C сухим и влажным водородом при одинаковом парциальном давлении H_2O в газовой фазе и определенном проценте восстановления твердой фазы (20%). *1* — Cu_2OH_2, *2* — CuO — H_2, *3* Cu_2O и CuO—H_2+H_2O

Рис. 7. Изобары адсорбции водорода и окиси углерода на окиси меди при равновесном давлении газа 90 мм рт. ст.

Следует также отметить, что при восстановлении CuO и Cu_2O смесью $H_2 + H_2O$ имеет место удлинение индукционного периода, так как водяные пары, адсорбируясь на реакционной поверхности, препятствуют развитию реакции. Особенно резкое удлинение индукционного периода наблюдается при большом процентном содержании H_2O в смеси. Так, при 25% содержании H_2O в смеси $H_2 + H_2O$ индукционный период удлинялся с 5—10 до 30—40 мин. для сухого H_2.

Из вышесказанного видна желательность измерения адсорбции реакционных газов на поверхности окислов меди. Измерения адсорбции при температурах восстановления затруднены реакцией адсорбированных молекул с кислородом твердой фазы. Можно измерять адсорбцию смеси газов $CO + CO_2$ или $H_2 + H_2O$ в равновесных условиях, исключив этим протекание реакции восстановления. Возможны измерения адсорбции при температурах, близких к температурам восстановления, но недостаточных для осуществления реакции.

Нами выбран второй путь. Предварительно определялась температура начала восстановления исследуемого окисла, и опыты по адсорбции проводились при температурах, достаточно близких к температуре восстановления. Исследования по адсорбции CO, CO_2, H_2 и H_2O на поверхностях окислов меди проводились как с целью получения зависимости количества адсорбированного вещества от давления газа при постоянной температуре (изотермы адсорбции), так и с целью выяснения указанной зависимости от температуры при постоянном давлении (изобары адсорбции).

На рис. 7 приведены изобары адсорбции H_2 и CO на поверхности окиси меди, и, как видно из рисунка, с повышением температуры величина адсорбции значительно возрастает, указывая тем самым на активированную адсорбцию. Величина адсорбции окиси углерода на поверхности окиси меди в исследованной области температур значительно больше и растет с температурой быстрее, чем адсорбция водорода. Повидимому, этим объясняется бо̀льшая скорость восстановления CuO окисью углерода, чем водородом.

При выборе температуры для изучения адсорбции мы обнаружили, что незначительный перегрев может вызвать образование реакционных поверхностей, и восстановление начинается при более низких температурах — 100 и даже 80° С. Поэтому была выбрана температура 75° С как наиболее

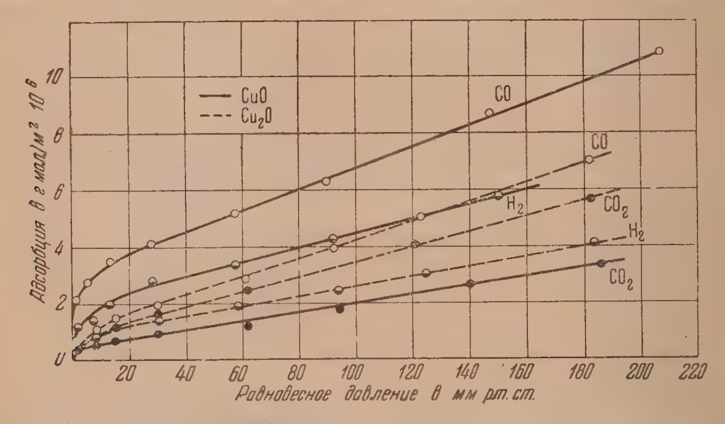


Рис. 8. Изотермы адсорбции CO, CO_2 и H_2 на поверхностях окиси и закиси меди при 75°С

близкая к началу восстановления. Изотермы адсорбции CO, H_2 и CO_2 на поверхностях окиси и закиси меди при температуре 75° С приведены на рис. 8, где по оси абсцисс отложено равновесное давление, а по оси ординат — количество адсорбированного вещества в молях на квадратный метр поверхности. Как видно из рисунка, величины адсорбции CO, H_2 и CO_2 на окиси и закиси меди различны. На окиси меди величины адсорбции для разных газов изменяются в той же последовательности, как и скорости восстановления, а именно: адсорбция CO больше, чем H_2, и восстановление окисью углерода протекает быстрее, чем водородом. На закиси меди изотерма адсорбции водорода лежит ниже таковой для окиси углерода, а по скоростям восстановления наблюдается обратная последовательность: закись меди восстанавливается водородом быстрее, чем окисью углерода. Объяснение этому следует, вероятно, искать в том факте, что адсорбция CO_2 на закиси меди по величине близка к адсорбции CO на том же окисле, и необходимо, следовательно, учесть большое замедляющее влияние CO_2 при восстановлении окисью углерода. Кроме того, как выше указывалось, адсорбция измерялась при температуре 75°С, а исследование скоростей восстановления проводилось при температурах 200° С и выше, при которых нет данных по адсорбции.

В предыдущей работе нашей лаборатории [4] было отмечено резкое уменьшение скорости восстановления закиси меди окисью углерода при температурах выше 300° С, и это понижение скорости объяснялось уменьшением пористости восстановленного слоя, вызванным рекристаллизацией частиц. При восстановлении водородом указанное явление имеет меньшее влияние, что объясняется различием в размерах молекул H_2 и CO и более быстрым проникновением водорода в поры окислов.

Экспериментальный материал настоящего исследования подтвердил

бо́льшую скорость восстановления закиси меди водородом по сравнению с окисью углерода при отсутствии торможения реакции газообразными продуктами. Выше нами уже отмечалось большое замедляющее влияние H_2O при восстановлении окислов меди водородом, связанное с адсорбцией H_2O на реакционных поверхностях.

Адсорбция водяного пара с повышением температуры падает и характеризуется быстрым достижением равновесия. Изотермы адсорбции H_2O на поверхностях CuO и Cu_2O при температурах 20, 50, 75 и 100° С представлены на рис. 9 и 10 и, как видно из рисунков, адсорбция водяного пара на единицу поверхности закиси меди больше, чем на окиси при тех же условиях. Такое соотношение величин адсорбции находится в соответствии с результатами исследования замедляющего действия водяного пара на восстановление окислов меди водородом.

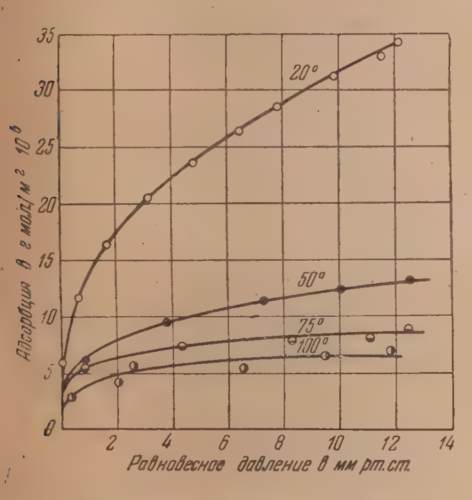


Рис. 9. Изотермы адсорбции H_2O на поверхности окиси меди при различных температурах

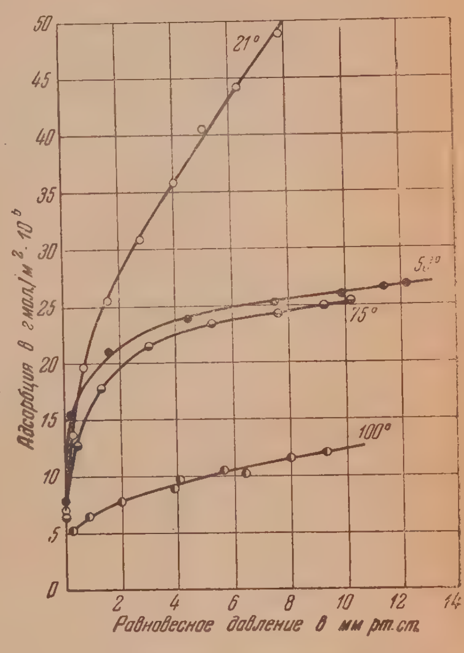


Рис. 10. Изотермы адсорбции H_2O на поверхности закиси меди при различных температурах

Таким образом, при оценке газа-восстановителя приходится учитывать состояние реакционной поверхности, на которой происходит адсорбция газа, торможение продуктами реакции и влияние ряда других факторов, которые могут резко изменить характеристику, данную газу только по величине адсорбции.

Выводы

1. Проведено исследование влияния газообразных продуктов реакции на скорость восстановления окислов меди окисью углерода и водородом. Измерена адсорбция исходных и получающихся при восстановлении газов на поверхностях указанных окислов. Даже в случае восстановления окислов меди, когда обратная реакция практически не имеет места, газообразные продукты реакции, адсорбируясь на реакционной поверхности, вызывают резкое снижение основной реакции.

2. Показано, что замедляющее влияние углекислого газа может быть учтено количественно при вычислении скоростей реакции по уравнению

$$v = \frac{kp_{CO}^{m}}{p_{CO_2}^{n}}.$$

3. Замедляющее влияние водяного пара на скорость восстановления окислов меди водородом очень велико, причем для Cu_2O больше, чем для CuO, что находится в соответствии с величинами адсорбции этого газа на реакционных поверхностях исследуемых окислов.

4. Полученные соотношения величин адсорбции H_2 и CO хорошо согласуются с кинетическими данными для CuO.

5. При восстановлении окисью углерода закиси меди имеет место рекристаллизация металлической меди, образующейся в процессе восстановления, что приводит к резкому снижению скорости реакции.

Уральский филиал Академии Наук СССР
Институт химии и металлургии
Свердловск

Поступила
3.XI.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. П. Татиевская и Г. И. Чуфаров, Журн. физ. химии, **10**, 747, 1937; **13**, 495, 1939.
2. Е. П. Татиевская и Г. И. Чуфаров, Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 1005, 1946.
3. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров и В. К. Антонов, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 371, 1948; ДАН, **68**, 561, 1949.
4. Е. П. Татиевская, М. Г. Журавлева и Г. И. Чуфаров, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 1235, 1949.
5. Б. Д. Авербух и Г. И. Чуфаров, Журн. физ. химии, **23**, 37, 1949.
6. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров и В. К. Антонов, Журн. физ. химии, **24**, 385, 1950.
7. C. N. Hinshelwood, Proc. Poy. Soc. A. **102**, 318, 1922.
8. R. N. Pease a. H. S. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc., **43**, 2179, 1921.
9. W. G. Palmer, Proc. Roy. Soc. A, **103**, 444, 1923; Trans. Amer. Electroch. Soc., **51**, 445, 1927.

ТЕРМОДИНАМИКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. II

И. А. Мирцхулава

Определение потенциала иона и свободной энергии раствора

Функция распределения ионов с учетом многократных взаимодействий определяется выражением [1]

$$W_{ij}^{*} \approx \frac{W_{ij}}{1-\varphi_{ij}}, \tag{1}$$

где $W_{ij} = n_i n_j e^{\frac{z_j \varepsilon \Psi_i}{kT}}$ — функция распределения Дебая, соответствующая бинарному (парному) взаимодействию ионов:

$$\varphi_{ij} = 2n \int\limits_{(V)} \left(\operatorname{ch} \frac{z\varepsilon \Psi_{ij}^{R}}{kT} - 1\right) dV_{\mathrm{R}}. \tag{2}$$

При помощи функции распределения (1) легко определить потенциал иона. В самом деле, плотность зарядов ионного облака вокруг центрального иона сорта i будет

$$\rho_i = \frac{1}{n_i} \sum_j z_j \varepsilon W_{ij}^{*} = \frac{1}{n_i} \sum_j z_j \varepsilon \frac{W_{ij}}{1-\varphi_{ij}}.$$

Из этого выражения получаем

$$e^{\frac{z\varepsilon \Psi_i^{*}}{kT}} - e^{-\frac{z\varepsilon \Psi_i^{*}}{kT}} = \frac{1}{1-\varphi_{i+-}} e^{\frac{z\varepsilon \Psi_i}{kT}} - \frac{1}{1-\varphi_{i++}} e^{-\frac{z\varepsilon \Psi_i}{kT}}, \tag{3}$$

где Ψ_i^{*} — значения потенциала иона i с учетом многократных взаимодействий.

Вычисление интеграла (2) показывает, что $\varphi_{ij} \ll 1$.

При вычислении свободной энергии раствора, коэффициента активности, осмотического коэффициента и теплоты разбавления существенно знать потенциал в точке нахождения самого иона, т. е. при $\rho = x$ ($\rho = \varkappa r$).

В первом нашем сообщении было отмечено, что дебаевское приближение соответствует бинарному взаимодействию ионов, поэтому в качестве Ψ_j мы берем потенциал Дебая. Однако при $\rho = x$, $\frac{z\varepsilon \Psi_i(xx)}{kT} \gg 1$, поэтому при $\rho = x$ мы вправе в формуле (3) из обеих сторон равенства вычеркнуть малые члены $e^{-\frac{z\varepsilon \Psi_i^{*}}{kT}}$ и $e^{-\frac{z\varepsilon \Psi_i}{kT}}$.

Следовательно,

$$e^{\frac{z\varepsilon \Psi_i^{*}(xx)}{kT}} \approx \frac{1}{1-\varphi_{i+-}} e^{\frac{z\varepsilon \Psi_i(xx)}{kT}}$$

или

$$\Psi_i^*(xx) = \Psi_i(xx) + \frac{kT}{Z_i\varepsilon}\ln\frac{1}{1-\varphi_i(xx)} = \Psi_i(xx) + \Psi_i'(xx). \tag{4}$$

Это приближение физически означает, что при $\rho = x$ около центрального иона вероятность появления ионов того же знака принимается малой величиной по сравнению с вероятностью появления ионов противоположного знака.

По Гронвалю, Ла-Меру и Зандведу [2] потенциал Ψ_i представлен в виде:

$$\Psi_i(\rho, x) = -\frac{kT}{\varepsilon}\sum_m\left(\frac{z_i\varepsilon^2}{-Da_i kT}\right)^m \Psi_m, \tag{5}$$

или, полагая

$$\Psi_m = z^{m-1}X_m \quad (m = 1, 2, \ldots),$$

получим

$$\Psi_i(\rho x) = -\frac{kT}{Z\varepsilon}\sum_m\left(\frac{z_i^2\varepsilon^2}{-DakT}\right)^m X_m. \tag{6}$$

При этом для симметрического электролита имеем [2]

$$X_1 = \frac{x}{1+x}\cdot\frac{e^{x-\rho}}{\rho},$$

$$X_3 = -\frac{1}{6}z^2\left(\frac{x}{1+x}\right)^3\left[\frac{1}{1+x}\frac{e^{x-\rho}}{\rho} - \frac{e^{3x-\rho}}{\rho}E_i(2x) + \right.$$

$$\left. + \frac{2(1-x)}{1+x}\frac{e^{5x-\rho}}{\rho}E_i(4x) - \frac{2}{\rho}e^{3x+\rho}E_i(4\rho) + \frac{e^{3x-\rho}}{\rho}E_i(2\rho)\right] \tag{7}$$

и т. д.

Дополнительный потенциал $\Psi_i'(xx)$ по аналогии с (6) представим также в виде:

$$\Psi_i'(xx) = -\frac{kT}{z_i\varepsilon}\sum_m\left(\frac{z_i\varepsilon^2}{-Da_ikT}\right)^m \Psi_m', \tag{8}$$

или

$$\Psi_i'(xx) = -\frac{kT}{z_i\varepsilon}\sum\left(\frac{z^2\varepsilon^2}{-Da_i kT}\right)^m X_m'. \tag{9}$$

Тогда полный потенциал иона сорта i будет

$$\Psi_m^x = \Psi_m + \Psi_m'$$

$$X_m^* = X_m + X_m'. \tag{10}$$

Зная потенциал иона, легко определить свободную энергию раствора. Мы определим ее путем разряжения и заряжения ионов раствора, методом Дебая [3]:

$$F_e^* \cdot kT = -\sum_{i=1}^{s} N_i z_i \sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{z_i\varepsilon^2}{-DakT}\right)^m \frac{1}{x_i^{2m}}\int_0^{x_i} x^{2m-1}\Psi_m^*(xx)\,dx - \sum_{i=1}^{s}\frac{N_i z_i^2\varepsilon^2}{2D_0 a_i kT}, \tag{11}$$

F^* — электрическая часть свободной энергии раствора

Коэффициент активности, осмотический коэффициент и теплоты разбавления

Коэффициент активности иона i определяется по формуле

$$\ln f_i^* = \frac{1}{kT}\frac{\partial F_e^*}{\partial N_i}.$$

Если мы имеем n молей соли в растворе, тогда $N_i = Nn\nu_i$, и для среднего коэффициента активности получаем

$$(\nu_1+\nu_2)\ln f^* = \frac{1}{NkT}\frac{\partial}{\partial n}F_e^*.$$

Подставляя сюда значение F_e^* из формулы (11) и принимая во внимание, что от n (или от концентрации раствора) зависит диэлектрическая постоянная раствора D, а также и x, после несложных преобразований получаем

$$(\nu_1+\nu_2)\ln f^* = -\sum_{i=1}^{s}\nu_i z_i \sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{z_i\varepsilon^2}{-Da_ikT}\right)\cdot\frac{1}{x_i^{2m}}\int_0^{x_i} x^{2m-1}\Psi_m(xx)\,dx -$$

$$-\sum_i \frac{\nu_i z_i^2\varepsilon^2}{2D_0 a_i kT} - n\sum_{i=1}^{s}\nu_i z_i \sum_m\left(\frac{z_i\varepsilon^2}{-Da_i kT}\right)^m \times$$

$$\times\left[\frac{m}{x_i^{2m}}\int_0^{x} x^{2m-1}\Psi_m^*(xx)\,dx\left(-\frac{2}{x_i}\frac{\partial x}{\partial n}-\frac{1}{n}\frac{\partial D}{\partial n}\right)+\frac{1}{x_i}\Psi_m^*(xx)\frac{\partial x_i}{\partial n}\right]. \quad (12)$$

Из выражения $x_i^2 = \varkappa^2 a_i^2 = \frac{4\pi N n\varepsilon^2}{D'TV}\sum \nu_i z_i^2$ следует, что $\frac{x_i^2 VD}{n}$ не зависит от n, поэтому

$$+\frac{2}{x_i}\frac{\partial x_i}{\partial n}+\frac{1}{D}\frac{\partial D}{\partial n}+\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial n}-\frac{1}{n}=0.$$

Из определения

$$\gamma_i = \frac{N_i\cdot 10^3}{N} = \frac{n\cdot 10^3}{V}$$

имеем

$$\frac{\partial D}{\partial n} = \frac{\gamma}{n}\frac{\partial D}{\partial n}\left(1-10^3\gamma\frac{\partial V}{\partial n}\right),$$

величинами $10^{-3}\gamma\frac{\partial V}{\partial n}$ и $\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial n}$ при всех концентрациях электролита можно пренебречь. Таким образом

$$\frac{2}{x_i}\frac{\partial x_i}{\partial n} = \frac{1}{n}\left(1-\frac{\gamma}{D}\frac{\partial D}{\partial \gamma}\right).$$

Подставляя значение $\frac{2}{x}\frac{\partial x_i}{\partial n}$ в (12), после несложных преобразований получаем

$$(\nu_1+\nu_2)\ln f^* = -\sum_{i=1}^{s}\nu_i z_i\sum_m\left(\frac{z_i\varepsilon^2}{-Da_ikT}\right)^m\left[-\frac{m-1}{x_i^{2m}}\int_0^{x_i} x^{2m-1}\Psi_m^*(xx)\,dx+\right.$$

$$+\frac{1}{2}\Psi_m^*(xx)\left(1-\frac{\gamma}{D}\frac{\partial D}{\partial\gamma}\right)\Bigg]-\sum\frac{\nu_i z_i^2\varepsilon^2}{2D_0 a_i kT}. \qquad (13)$$

Подставляя $\Psi_m^*(xx)=\Psi_m(\text{Дебай})+\Psi_m'$ и $f^*=f\,(\text{Дебай})\,f'$, получаем

$$(\nu_1+\nu_2)\ln f\,(\text{Дебай})=-\sum_i\nu_i z_i\sum_m\left(\frac{z_i\varepsilon^2}{-Da_ikT}\right)^m\Bigg[\frac{m-1}{x_i^{2m}}\int_0^{x_i}x^{2m-1}\Psi_m(xx)\,dx+$$

$$+\frac{1}{2}\Psi_m(xx)\left(1-\frac{\gamma}{D}\frac{\partial D}{\partial\gamma}\right)\Bigg]-\sum\frac{\nu_i z_i^2\varepsilon^2}{2D_0 a_i kT}, \qquad (14)$$

$$(\nu_1+\nu_2)\ln f'=\sum_i\nu_i z_i\sum_m\left(\frac{z_i\varepsilon^2}{-Da_ikT}\right)^m\Bigg[\frac{m-1}{x_i^{2m}}\int_0^{x_i}x^{2m-1}\Psi_m'(xx)\,dx+$$

$$+\frac{1}{2}\Psi_m'(xx)\left(1-\frac{\gamma}{D}\frac{\partial D}{\partial\gamma}\right)\Bigg]. \qquad (15)$$

Для бинарного симметрического электролита (полагая $a_1=a_2=a$) имеем

$$\ln f\,(\text{Дебай})=\sum_{m=0}\left(\frac{z^2\varepsilon^2}{DakT}\right)^{2m+1}\left[\frac{1}{2}\left(1-\frac{\gamma}{D}\frac{\partial D}{\partial\gamma}\right)X_{2m+1}-2mY_{2m+1}\right]-\frac{z^2\varepsilon^2}{2D_0akT}; \qquad (16)$$

$$\ln f'=-\sum_m\left(\frac{z^2\varepsilon^2}{-DakT}\right)^m\left[\frac{1}{2}\left(1-\frac{\gamma}{D}\frac{\partial D}{\partial\gamma}\right)X_m'-(m-1)\,Y_m'\right], \qquad (17)$$

где

$$Y_m=\frac{1}{x^{2m}}\int_0^x x^{2m-1}X_m(xx)\,dx,$$

$$Y_m'=\frac{1}{x^{2m}}\int_0^x x^{2m-1}X'(xx)\,dx. \qquad (18)$$

Осмотический коэффициент

Осмотический коэффициент определяется по формуле

$$1-g=\frac{1}{\Sigma n_ikT}\frac{\partial W}{\partial V},$$

где W — электрическая часть работы, обусловленная кулоновским взаимодействием ионов при их бесконечно медленном заряжении. Она равна

$$W=F_e-\sum\frac{\nu_i z_i^2\varepsilon^2}{2D_0a_i}=kT\sum_i N_iZ_i\sum_m\left(\frac{z_i\varepsilon^2}{-Da_ikT}\right)^m\frac{1}{x_i^{2m}}\int_0^{x_i}x^{2m-1}\Psi_m^*(xx)\,dx. \qquad (19)$$

Так как

$$\frac{\partial W}{\partial V}=\frac{\partial W}{\partial x_i}\,\frac{\partial x_i}{V}=\frac{x_i}{V}\,\frac{\partial W}{\partial x_i}$$

и

$$\frac{\partial W}{\partial x_i}=kT\sum_i N_iz_i\sum_m\left(\frac{z_i\varepsilon^2}{-Da_ikT}\right)^m\left(\frac{1}{2}\Psi_m^*-\frac{m}{x_i^{2m}}\int_0^{x_i}x^{2m-1}\Psi_m^*(xx)\,dx\right),$$

для бинарного симметрического электролита получаем

$$1 - g = \frac{1}{2} \sum_m \left(\frac{z^2 \varepsilon^2}{- DakT} \right)^m \left(X_m^* - \frac{2m}{x_i^{2m}} \int_0^x x^{2m-1} X_m^* (xx)\, dx \right). \tag{20}$$

Так как

$$X_m^* = X_m + X_m'$$

имеем

$$(1 - g)_{\text{Дебай}} = - \frac{1}{2} \sum_{m=0} \left(\frac{z^2 \varepsilon^2}{Da\, kT} \right)^{2m+1} (X_{2m+1} - 2\,(2m+1)\, Y_{2m-1}) \tag{21}$$

$$1 - g)_{\text{доп}} = \frac{1}{2} \sum_{m=1} \left(\frac{z^2 \varepsilon^2}{- Da\, kT} \right)^m (X'_m - 2m\, Y'_m). \tag{22}$$

Теплота разбавления

Теплота разбавления по Гиббсу — Гельмгольцу определяется уравнением:

$$ML^* = F_e^* - T \frac{\partial F_e^*}{\partial T} = - T^2 \frac{\partial}{\partial T} (F_e^* / T),$$

где L^* — теплота разбавления, отнесенная к одному молю раствора.

Подставляя значения F_e^* из формулы (11) и принимая во внимание, что

$$\frac{d}{dT} \int_0^{x_i} x^{2m-1}\, \Psi_m^* (xx)\, dx = x_i^{2m-1}\, \Psi_m^* (xx)\, \frac{dx_i}{dT}$$

и

$$\frac{1}{x_i} \frac{dx_i}{dT} = - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial T} \right)$$

(последнее соотношение следует из того, что $x_i^2 DT$ не зависит от T), получим

$$L^* = NkT \left\{ - \sum_i \nu_i z_i \sum_m \left(\frac{z_i \varepsilon^2}{- Da_i\, kT} \right)^m \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{\partial D}{\partial T} \right) \Psi^* - \right.$$
$$\left. - \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{\partial D_0}{\partial T} \right) \sum_i \frac{\nu_i z_i^2 \varepsilon^2}{2 D_0 a_i\, kT} \right\}. \tag{23}$$

Для бинарного симметрического электролита (полагая $a_1 = a_2 = a$) имеем

$$L^* = NkT \left\{ - \left(1 + \frac{T}{D} \frac{\partial D}{\partial T} \right) \sum_m \left(\frac{z^2 \varepsilon^2}{- Da\, kT} \right)^m X_m^* - \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{\partial D_0}{\partial T} \right) \frac{z^2 \varepsilon^2}{D_0\, a\, kT} \right\}. \tag{24}$$

Так как $X_m^* = X_m + X'_m$, получим

$$L^*_{(\text{Дебай})} = NkT \left\{ \left(1 + \frac{T}{D} \frac{\partial D}{\partial T} \right) \sum_m \left(\frac{z^2 \varepsilon^2}{Da\, kT} \right)^{2m+1} X_{2m+1} - \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{\partial D_0}{\partial T} \right) \frac{z^2 \varepsilon^2}{D_0 a kT} \right\}, \tag{25}$$

$$L^*_{\text{доп}} = - NkT \left(1 + \frac{T}{D} \frac{\partial D}{\partial T} \right) \sum_m \left(\frac{z^2 \varepsilon^2}{- Da\, kT} \right)^m X'_m. \tag{26}$$

Диэлектрическая постоянная раствора

Для вычисления коэффициента активности, осмотического коэффициента и теплоты разбавления необходимо знать зависимость диэлектрической постоянной раствора электролита от его концентрации и темпера-

туры. К сожалению, в настоящее время очень мало экспериментальных материалов, относящихся к этому вопросу. Существующие экспериментальные материалы [4] показывают, что диэлектрическая постоянная раствора с повышением концентрации возрастает и, начиная от некоторой концентрации, становится почти постоянной. Возрастание диэлектрической постоянной раствора с повышением концентрации предсказывается также теорией Фалькенгагена [5]:

$$D - D_0 = \frac{A\sqrt{\gamma}}{T\sqrt{D_0 T}}, \tag{27}$$

где A — некоторая постоянная; при 18° имеем

$$D - D_0 = 3{,}8\sqrt{\gamma} \text{ для KCl}$$

$$D - D_0 = 30{,}3\sqrt{\gamma} \text{ для } MgSO_4.$$

Согласно формуле (27) разность $D - D_0$ все время должна возрастать с повышением концентрации, в то время как опытные данные для этой разности, начиная от некоторой концентрации, дают почти постоянное значение. Однако формула Фалькенгагена легко может быть исправлена так, что границы ее применимости несколько расширяются. В самом деле, при выводе формулы (27) используется функция распределения Дебая, соответствующая первому приближению $F_{ij}^0 \sim \frac{e^{\varkappa r}}{r}$ (т. е. когда не учитывается диаметр иона $a_i = 0$). Однако при больших концентрациях существенную роль играют размеры ионов. Известно также, что при учете диаметров ионов во всех формулах первого приближения появляется множитель $\frac{1}{1+x}$ ($x = \varkappa a$); легко показать, что при введении поперечников ионов взамен формулы (27) получаем

$$D - D_0 = \frac{A\sqrt{\gamma}}{T\sqrt{D_0 T}\,(1+x)}. \tag{28}$$

Так как $x \sim \sqrt{\gamma}$, то при больших γ разность $D - D_0$ становится почти постоянной, как это следует из экспериментальных данных. Хотя формула (28) при больших концентрациях является неточной тем не менее, как мы увидим ниже, ею можно пользоваться и при больших концентрациях.

Теперь мы можем по формуле (28) вычислить выражения $1 - \frac{\gamma}{D}\frac{\partial D}{\partial\gamma}$ и $1 + \frac{T}{D}\frac{\partial D}{\partial T}$. Результаты вычисления дают:

$$\begin{gathered} 1 - \frac{\gamma}{D}\frac{D\partial}{\gamma\partial} = 1 - \frac{A\sqrt{\gamma}}{2D(1+x)}, \\ 1 + \frac{T}{D}\frac{\partial D}{\partial T} = \left(1 + \frac{T}{D_0}\frac{\partial D_0}{\partial T}\right)\left(1 - \frac{D - D_0}{D_0}\,\frac{3+2x}{2(1+x)}\right). \end{gathered} \tag{29}$$

Численная проверка показывает, что для одновалентного электролита величина $\frac{\gamma}{D}\frac{\partial D}{\partial\gamma}$ меняется от 0,002 до −0,005 при изменении концентрации от $\gamma = 0{,}01$ м/л до $\gamma = 1$ м/л, что дает право положить $1 - \frac{\gamma}{D}\frac{\partial D}{\partial} \approx 1$. Для двухвалентного электролита эта величина в вышеуказанных пределах концентрации меняется от 0,01 до 0,02. Отсюда можно заключить, что неточность исходной формулы (28) очень мало влияет на величину осмотического коэффициента и коэффициента активности. Совсем иначе

обстоит дело при вычислении теплоты разбавления, так как, согласно формуле (18), она содержит множитель $1+\frac{T}{D_0}\frac{\partial D_0}{\partial T}$, который относится к чистому растворителю. Разные исследователи для этой величины дают разные значения; например, по Друде она равна —0,329 (графическим методом — 0,271), теоретически, по Кокелю — 0,474 (графически — 0,500), теоретически по Вейману — 0,371. Как мы видим, эти значения сильно отличаются друг от друга. Это обстоятельство, не говоря уже о неточном знании зависимости D от γ и T, не дает возможности точно рассчитать теплоту разбавления.

Вычисление функции

Дополнительный потенциал, соответствующий многократному взаимодействию ионов, равен:

$$\Psi_i'(\varkappa x)=\frac{kT}{z_i\varepsilon}\ln\frac{1}{1-\varphi_{+-}(x)}, \tag{30}$$

где

$$\varphi_{+-}=2n\int\limits_{(V)}\left(\operatorname{ch}\frac{z\varepsilon\Psi_{+-}^R}{kT}-1\right)dV_R.$$

Приближенно мы можем положить:

$$\Psi_{ij}^R\approx\Psi_i^R+\Psi_j^R.$$

Тогда, принимая во внимание (7), после несложных преобразований получаем

$$\varphi_{+-}=\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{z^2\varepsilon^2}{Da\,kT}\right)^{2n+1}a_{2n+1}, \tag{31}$$

где

$$a_1(\varkappa x)=\frac{1}{8\pi x}\int\limits_{\Omega}[X_1(x\rho_{13})-X_1(x\rho_{23})]^2\,d\Omega,$$

$$a_3(\varkappa x)=\frac{1}{96\pi x}\int\limits_{\Omega}[X_1(x\rho_{13})-X_1(x\rho_{23})]\,d\Omega+$$

$$+\frac{1}{4\pi x}\int\limits_{\Omega}[X_1(x\rho_{13})-X_1(x\rho_{23})(X_3(x\rho_{13})-X_3(x\rho_{23})]\,d\Omega \tag{32}$$

$$\left(d\Omega=\frac{1}{\varkappa^3}dv\right)$$

и т. д.

Если в соотношение (30) в левой части Ψ_i' заменим через (8), и в правую часть подставим значения φ_{+-} из формулы (28), тогда, сравнивая коэффициенты при одинаковых степенях $\frac{z^2\varepsilon^2}{Da\,kT}$, получим

$$X_1'=a_1,$$

$$-X_2'=\frac{1}{2}a_1^2=\frac{1}{2}X'^2$$

$$X_3' = a_3 + \frac{1}{3} a_1^3,$$

$$-X_4' = 2a_1 a_3 + \frac{1}{4} a_1^4$$

и т. д.

$t = 25°$

γ м/л	KCl, $a = 3{,}4$ Å			$MgSO_4$, $a = 3{,}4$ Å		
	$f_{\text{Дебай}}$	$f_{\text{выч.}}$	$f_{\text{эксп.}}$	f Дебай	f выч.	f эксп.
0,01	0,895	0,899	0,400	0,388	0,395	0,400
0,05	0,803	0,811	0,812	0,215	0,226	0,225
0,1	0,752	0,764	0,765	0,152	0,167	0,166
0,2	0,692	0,712	0,712	0,105	0,120	0,119
0,5	0,620	0,643	0,644	0,73	0,88	—
1	0,570	0,597	0,597	0,60	0,76	—

В таблице приведены значения коэффициентов активности солей KCl ($z = 1$) и $MgSO_4$ ($z = 2$). Из таблицы видно, что теория удовлетворительно согласуется с опытом, по крайней мере, до концентрации $\gamma \sim 1$ м / л. Для более высоких концентраций расчеты мною не произведены за неимением достаточных экспериментальных материалов. В таблице приведенные значения также являются неточными, вследствие неточности формулы (28) в указанных пределах концентрации, а при еще более высоких концентрациях вообще мы не имеем права пользоваться макроскопической диэлектрической постоянной раствора.

Следует отметить, что при высоких концентрациях раствора возможно, что существенную роль будут играть близкодействующие силы некулоновского типа, природа которых пока нам неизвестна. Поэтому построение безукоризненной теории концентрированных растворов в настоящее время связано с большими трудностями.

Выводы

В предыдущей работе были выведены формулы для функции распределения с учетом многократных взаимодействий ионов в растворе. При этом первому приближению отвечает бинарная функция Дебая, а все высшие приложения определяются через эту бинарную функцию Дебая. Следовательно, остается определить вид этой бинарной функции.

В данной работе рассматривается ион как непроницаемый шар диаметром a и предполагается, что вне этого шара поле иона является кулоновским при всех концентрациях электролита. Свойства растворителя учитываются через макроскопическую диэлектрическую постоянную раствора. Исходя из такого приближения, составлены формулы для свободной энергии раствора, коэффициента активности, осмотического коэффициента и теплоты разбавления. Полученные формулы не сопоставлены с опытом, поскольку значение ионных поперечников, найденное из сопоставления теории Дебая с опытом, мы не имеем права использовать. Они должны быть найдены из сопоставления результатов вышеизложенной теории с опытом. Пересчет ионных поперечников необходим также потому, что теория Дебая, даже в ее предельной форме, при соответствующем подборе ионных поперечников, подгоняется к опыту до концентрации несколько

молей на литр. С другой стороны, для таких концентраций теория Дебая становится принципиально не применимой (условие Крамерса). Поэтому, совпадение результатов теории с опытом в той области концентраций, где она принципиально не верна, объясняется подбором ионных поперечников, которые физически не обоснованы.

Академия Наук Груз. ССР
Институт физики
Тбилиси

Поступила
5.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Мирцхулава, Журн. физ. химии, 25, 1347, 1951.
2. T. H. Gronwall, V. K. La Mer, U. K. Sandved, Phys. ZS., 29, 35, 1928.
3. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, Гостехиздат, 1948.
4. R. Pechhold, Ann. d. Phys., 141, 83, 427, 1924; Milika, U. Slenna, Ann. d. Phys., 151, 18, 633, 1931.
5. Г. Фалькенгаген, Электролиты, ОНТИ—Химтсорет. Ленинград, 1935.

О СТРОЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО ЖЕЛЕЗА

Н. А. Шурмовская, Б. П. Брунс и И. В. Трофимова

Роль, которую играет знание строения поверхностей дисперсных систем для развития теории гетерогенного катализа, достаточно ясна. Этому вопросу в последнее время посвящено значительное количество работ. Особенно большие успехи в области изучения строения поверхностей адсорбентов и катализаторов достигнуты в Советском Союзе, в котором ряд лабораторий в течение многих лет ведет планомерное и систематическое исследование поверхностей различными современными методами. Накопленный по этому вопросу материал был недавно обобщен в монографии С. З. Рогинского [1]. Однако, несмотря на большое количество экспериментального материала, среди исследователей нет еще до настоящего времени единого мнения по вопросу о строении поверхностей дисперсных систем. Ряд примеров, иллюстрирующих наличие весьма серьезных противоречий среди данных по этому вопросу, приведен нами [2].

В предыдущей работе нами было показано, что противоречие, существовавшее в работах по вопросу о строении поверхности активной двуокиси марганца, нашло простое объяснение [3].

В настоящей работе нами сделана попытка определить строение поверхности дисперсного, промотированного окисью алюминия железа, исследуя на нем активированную адсорбцию кислорода из смеси водяной пар—водород.

Образование поверхностных окислов на железных катализаторах изучал ряд исследователей, главным образом, как явление вызывающее отравление катализатора при синтезе аммиака [4, 6]. Эти работы показали, что отравляющее действие всех кислородсодержащих соединений: H_2O, O_2, CO, CO_2 и др., вызвано быстрым переходом кислорода указанных соединений в H_2O и установлением равновесия в системе: водяной пар — водород — железо — поверхностный окисел железа. Последний процесс полностью обратим, и исключение из газовой фазы кислородсодержащего соединения приводит к снятию кислорода с железа и восстановлению активности катализатора. В приведенных выше работах авторы изучали изменение активности катализатора как функцию концентрации кислородсодержащего соединения в газовой фазе. Несколько подробнее это явление было изучено в работе Алмквиста и Блека [7], определивших не только изменение активности катализатора, но и количество связанного им кислорода при стационарном состоянии процесса. Эта работа была проведена при 444°С, одной атмосфере давления азотоводородной смеси и содержании водяных паров от 0,04 до 0,48%. Естественно, что при указанных концентрациях водяного пара нельзя ожидать появления фазы окисла железа, так как для системы

$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2$$

константа равновесия при 444°С равна

$$K = \frac{[H_2O]}{[H_2]} = 0{,}2,$$

т. е. переход в фазу Fe_3O_4 возможен только при содержании в водороде 16% паров воды.

Исследование, проведенное несколько позднее [8] при давлении от 33 до 100 атм и температуре от 400 до 500°С, показало, что количество кислорода, связанного железом, может быть приближенно выражено уравнением

$$\Gamma = a\left(\frac{[H_2O]}{[H_2]}\right)^{1/2}. \tag{1}$$

Таким образом, связывание кислорода железом при значениях $\frac{[H_2O]}{[H_2]} < K$ носит чисто поверхностный характер и может быть выражено уравнением:

$$n\overline{Fe} + H_2O \rightleftarrows \overline{Fe_nO} + H_2, \tag{2}$$

в котором $\overline{Fe}$ и $\overline{Fe_nO}$ — поверхностные атомы железа и поверхностный окисел последнего.

Исследованию строения поверхности дисперсного железа посвящено сравнительно немного работ, и этот вопрос нельзя считать решенным. В работе М. И. Темкина и В. М. Пыжова [9] принято равномерно неоднородное распределение участков на поверхности железа. Такое строение поверхности приводит при среднем ее заполнении к логарифмической изотерме $\Gamma \sim \ln p$. Уравнение скорости синтеза аммиака, выведенное из предположения об указанной форме изотермы адсорбции, удовлетворяет экспериментальным данным в широком интервале давления и температуры.

Однако из того факта, что выведенное уравнение удовлетворительно выражает протекание каталитического процесса, еще не следует, что предпосылки о строении поверхности катализатора, лежащие в его основе, верны. Можно привести ряд примеров, в которых скорости того или иного процесса вполне удовлетворительно в пределах точности эксперимента выражаются двумя различными уравнениями, выведенными на основе совершенно различных предпосылок. Так, в предыдущей статье [3] нами было показано, что скорость взаимодействия окиси углерода с двуокисью марганца удовлетворительно выражается как уравнением, в основу которого положено предположение о равномерно неоднородном распределении участков различной активности, так и уравнением, в основу которого положено предположение о диффузии кислорода, как лимитирующей стадии процесса. Недавно С. А. Каменецкой и С. Я. Пшежецким [10] было показано, что окисление пропилового спирта на серебряном катализаторе в пределах точности опыта может быть выражено как степенной функцией с дробным показателем, так и уравнением, выведенным из предположения об однородной катализирующей поверхности.

В цитированной выше статье [2] нами было показано, что исследование процесса отравления железных катализаторов при синтезе аммиака приводит к выводу об ограниченной неоднородности поверхности этих катализаторов. Так, для однопромотированного 2% окиси алюминия железа нами было обнаружено всего два типа активных участков с резко отличной каталитической активностью.

Для однородной поверхности и при отсутствии взаимодействия между адсорбированными атомами адсорбция кислорода из системы водяной пар—водород должна выражаться уравнением Лэнгмюра, которое в данном случае примет вид:

$$\Gamma = \frac{\beta\alpha \frac{[H_2O]}{[H_2]}}{1 + \alpha \frac{[H_2O]}{[H_2]}}. \qquad (3)$$

При наличии двух типов участков на поверхности изотерма адсорбции выразится уравнением:

$$\Gamma = \frac{\beta\alpha \frac{[H_2O]}{[H_2]}}{1 + \alpha \frac{[H_2O]}{[H_2]}} + \frac{\beta'\alpha' \frac{[H_2O]}{H_2]}}{1 + \alpha' \frac{[H_2O]}{[H_2]}}, \qquad (4)$$

в котором β и β' — предельные количества кислорода, способные адсорбироваться на одном и другом типе участков.

Для равномерно неоднородной поверхности, постулированной в работах М. М. Темкина и его сотрудников, изотерма должна выразиться уравнением:

$$\Gamma = a + \delta \ln \frac{[H_2O]}{[H_2]}. \qquad (5)$$

Настоящее исследование имело целью определение адсорбции кислорода из смеси водяной пар — водород на дисперсном железе и проверку сделанных нами ранее выводов о строении его поверхности.

Вследствие большого сродства кислорода к поверхности железа заметное покрытие последнего наблюдается уже при сравнительно малых значениях $\frac{[H_2O]}{[H_2]}$. При значении указанного отношения, равном 0,0004, адсорбция кислорода уже вполне заметна. Поэтому метод дозировки водяного пара должен обеспечить точность и постоянство его концентрации. В настоящей работе мы применили новый метод, заключающийся в насыщении

водорода водой при повышенном давлении с последующим редуцированием его до 1 атм. Этот метод дает возможность, меняя температуру насыщения и давление водорода, варьировать упругость паров воды в очень широком диапазоне.

Установка, на которой проводилось исследование, изображена на рис. 1. Она состояла из двух частей: металлической, рассчитанной на давление до 200 атм, в которой производилось насыщение водорода парами воды, и стеклянной, в которой производилось определение адсорбции кислорода железом. Обе части были соединены редукционным вентилем, допускающим тонкую регулировку.

Водород поступал из баллона *1*, емкостью в 40 л, через вентиль *2* в балон *3* меньшего размера, который служил буферной емкостью и позволял избегать резких изменений давления в металлической части установки при регулировании скорости газа. Электролитический водород, который мы применяли, содержал около 0,2% кислорода и очищался в печи *4* при 400°С над никелем, нанесенным на силикагель. После очистки от кислорода, водород через колонку *5* поступал в две наполненные водой колонки *6*, в которых газ проходил через плотные стеклянные фильтры. Назначение колонки *5* состояло в предохранении системы при изменении в ней давления от перебросов жидкости из колонок *6*. Далее газ проходил через колонку *7*, наполненную битым стеклом и служившую брызгоуловителем. Редуцирование давления производилось вентилем *14*, в который газ поступал через трубку *13*, обогреваемую несколько выше температуры термостата. Водяной термостат, в который были помещены колонки *6* и *7*, был снабжен нагревателями *10* и *12* и терморегулятором *11*, позволявшим поддерживать температуру с точностью до 0,1°С. Редуцированный газ поступал в реакционную трубку *15*, погруженную в селитряную баню *16*, температура которой поддерживалась с точностью до 1°С. Выходящий из реактора газ охлаждался в холодильнике *29*. Для измерения скорости прохождения его через реакционную трубку служил реометр *30*.

Для удаления адсорбированного кислорода с катализатора и восстановления его в начале работы требовался совершенно сухой водород, для получения которого служила другая ветвь установки. Очищенный от кислорода газ после сепаратора *20*, в котором отделялась вода, редуцировался вентилем *21* и, пройдя систему осушительных колонок *23* или *28*, поступал в реактор. В колонках *28* большой емкости, наполненных силикагелем и едким кали, газ очищался при первоначальном восстановлении катализатора. Колонки *23*, последовательно наполненные силикагелем, едким кали и фосфорным ангидридом, служили для сушки водорода при определении количества адсорбированного кислорода.

Порядок проведения опыта был следующим. В реактор *15* загружалась навеска окисла железа около 50 г, и восстановление проводилось при объемной скорости 5000 (объемов H_2 на единицу объема препарата в час). Восстановление начинали при 350° и заканчивали при 500°С. Конец восстановления определяли по отсутствию привеса в U-образных трубках *24* с едким кали.

По окончании восстановления устанавливали желаемую температуру в термостате *9* и давление по манометру *8*, соответствующие требуемой упругости водяного пара. Прежде чем начать пуск влажного водорода на железо, определялась концентрация паров воды по привесу U-образных трубок *24*. Одновременно устанавливали желаемую температуру в селитряной бане *16*. Предварительными опытами было установлено, что достаточно нескольких часов для установления равновесия между газом и твердой фазой.

Количество связанного кислорода определялось снятием его сухим водородом при температуре, превышающей температуру адсорбции кислорода. В приведенных опытах снятие кислорода производилось при 480°С до практически постоянного веса U-образных трубок с едким кали.

Исходным препаратом для получения дисперсного железа служил искусственный магнетит, приготовленный сжиганием чистого железа в струе кислорода по методу С. С. Лачинова [11]. По мере сгорания железа в расплав добавлялась окись алюминия. Анализ полученного окисла показал: 73,4% Fe_2O_3; 24,6% FeO и 2,0% Al_2O_3.

О точности принятого нами метода дозировки паров воды можно судить по табл. 1.

Из приведенной таблицы видно, что отклонение между рассчитанной и найденной упругостями пара не превышает 3%, даже в случае малых абсолютных значений. Мы считаем, что описанный метод дозировки паров может быть с успехом применен для получения газа, содержащего небольшое количество пара какого-либо соединения. Преимуществом этого метода является то, что он дает возможность без применения криостата легко варьировать содержание пара в газе в очень широком диапазоне.

Адсорбция кислорода из смеси водяной пар — водород была определена нами при 400 и 450°С и концентрациях водяного пара от 0,06 до 2,0%,

что соответствует значениям $\frac{[H_2O]}{[H_2]}$ от $6 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}$. В табл. 2 приведены полученные нами данные. Обе серии измерений проведены с одной

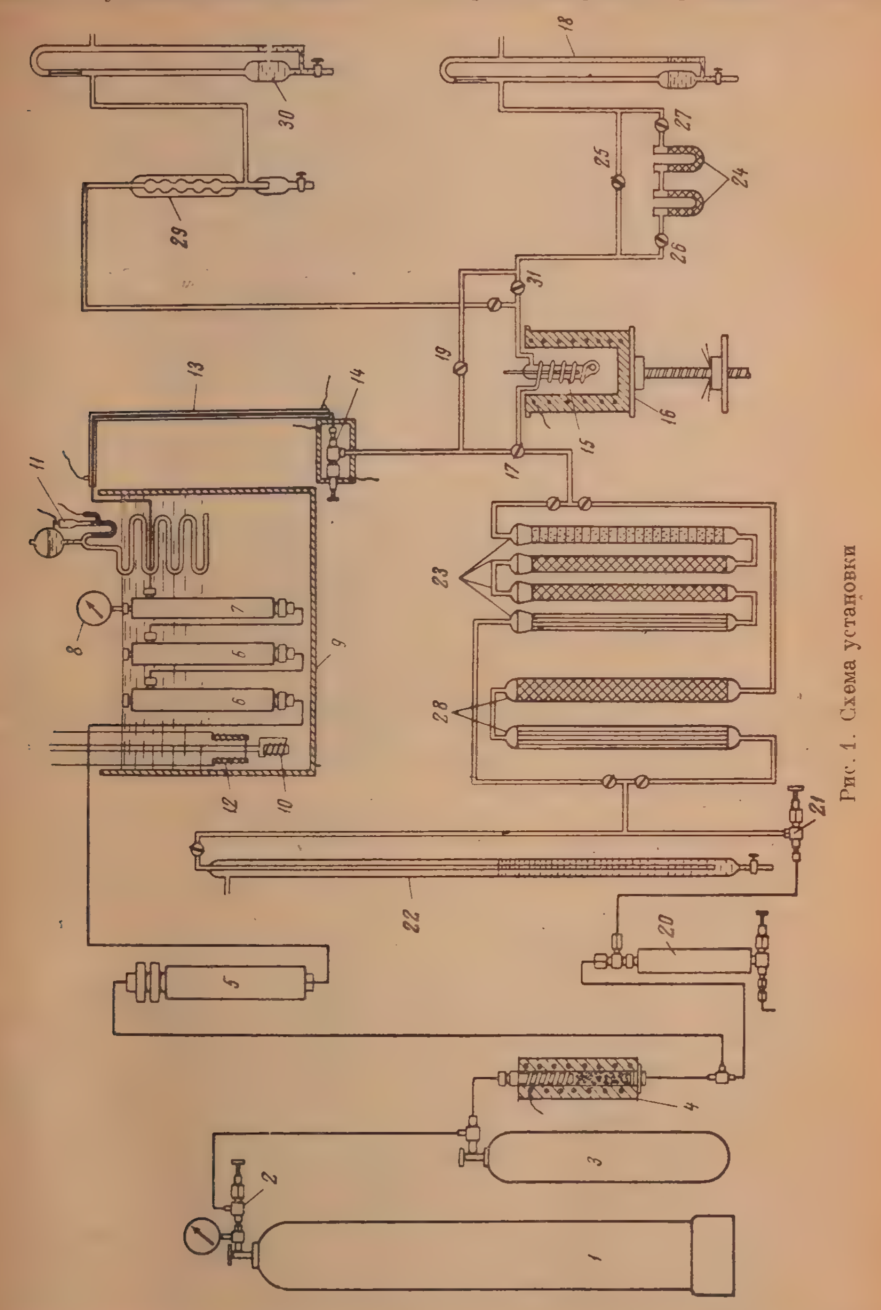


Рис. 1. Схема установки

навеской искусственного магнетита, равной 52,74 г. На рис. 2 даны изотермы адсорбции кислорода.

Если допустить, как это было сделано выше, что поверхность дисперсного железа состоит только из двух типов активных участков, то можно из экспериментальных данных рассчитать коэффициенты уравнения (4).

Таблица 1

Давление при насыщении в атмосферах	Температура насыщения °C	Концентрация H_2O в редуцированном газе в объемных %		Отклонение в %
		рассчитано	получено	
10	58,0	1,78	1,76	—1,1
10	46,0	0,99	1,02	+3,1
10	39,2	0,69	0,70	+1,4
25	47,0	0,45	0,45	0,0
20	36,0	0,31	0,31	0,0
25	31,5	0,195	0,200	+2,5
30	15,0	0,061	0,060	—1,7

Таблица 2

Содержание H_2O в H_2 в %	Отношение $\frac{[H_2O]}{[H_2]}$	Количество адсорбированного кислорода в мг на 1 г железа	
		при 450°C	при 400°C
1,76	0,0179	1,24	1,37
1,02	0,0103	0,99	—
0,70	0,0071	0,87	0,945
0,45	0,0045	0,66	0,73
0,31	0,0031	0,51	—
0,20	0,0020	0,42	—
0,107	0,00107	0,295	0,35
0,064	0,00064	0,190	—

Последнее удобнее всего производить следующим способом. Введя новые переменные $x = \frac{[H_2]}{[H_2O]}$ и $y = \frac{1}{\Gamma}$, после некоторых преобразований получим из уравнения (4)

$$x^2 - (\alpha\beta + \alpha'\beta')\,xy + (\alpha' + \alpha)\,x - \alpha\alpha'(\beta + \beta')\,y + \alpha\alpha' = 0.$$

Обозначив далее $\alpha\beta + \alpha'\beta' = A$, $\alpha + \alpha' = B$, $\alpha\alpha'(\beta + \beta') = C$ и $\alpha\alpha' = D$, получим уравнение

$$x^2 - Axy + Bx - Cy + D = 0.$$

Беря четыре пары значений x и y, определяем A, B, C и D. Из последних рассчитываем α, α', β и β'. Произведя такой расчет по данным, полученным при одной температуре, можно по двум точкам, полученным при другой температуре, рассчитать значения α_1 и α'_1. При этом, естественно, предполагается, что β и β' сохраняют для обеих изотерм одни и те же значения.

Произведя указанный расчет по данным, помещенным в табл. 2, получим следующие значения: $\beta = 0{,}224$ и $\beta' = 1{,}868$; для 400° С $\alpha = 4{,}566$ и $\alpha' = 89{,}4$; для 450° С $\alpha_1 = 2{,}715$ и $\alpha'_1 = 71{,}5$. Из значений α для 400 и 450° С можно рассчитать теплоты поверхностной реакции для обоих типов участков. Расчет дает для теплот $Q = 10\,100$ и $Q_1 = 4300$ кал/моль H_2O, а для предэкспоненциальных коэффициентов $\alpha_0 = 2{,}55$ и $\alpha_0' = 3{,}56$.

Полученные значения α_0 и α_0' очень близки и в действительности, вероятно, равны.

На рис. 2 нанесены экспериментальные данные и кривые, рассчитанные по уравнению (4) для 400 и 450° С. Как видно из этого рисунка, экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на рассчитанные кривые.

Таким образом, наблюдаемая форма изотермы адсорбции кислорода на железе может быть истолкована как следствие наличия на поверхности

двух типов участков, из которых первый имеет предельную емкость 0,224 мг кислорода на 1 г железа и теплоту взаимодействия с водяным паром 10 100 кал/моль H_2O и второй емкостью 1,868 мг и теплоту взаимодействия 4300. Следовательно, для объяснения наблюдаемой формы изотермы нет необходимости делать предположение о наличии на поверхности большого числа типов участков.

Интересно было проверить также применимость в нашем случае приведенных выше уравнений (1) и (5). Из рис. 3 видно, как укладываются экспериментальные данные в эти уравнения. В уравнение (1) удовлетворительно укладываются данные во всем интервале отношения $\frac{[H_2O]}{[H_2]}$, но вместо показателя 0,5 получается значение 0,63. В уравнение (5), как и следует ожидать, удовлетворительно укладываются данные, соответствующие среднему заполнению поверхности. Таким образом, как уравнение Лэнгмюра для двух типов участков, так и уравнение (1) в охваченном диапазоне удовлетворяют опытным данным. Уравнение (5) удовлетворяет опытным данным только в очень узком диапазоне покрытия поверхности. Последнее лишний раз подтверждает, что при той точности измерений, с которой мы по большей части имеем дело, одни и те же данные можно выразить различными функциями.

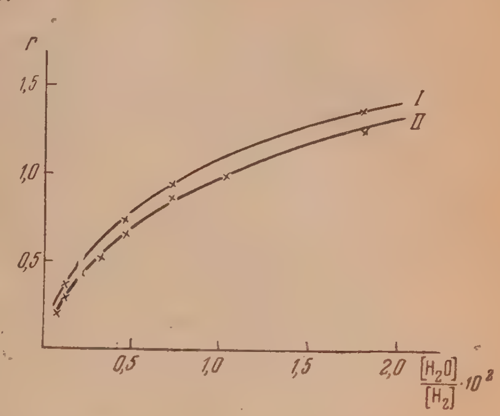


Рис. 2. Изотермы адсорбции кислорода на железе из смеси водяной пар—водород. Сплошная линия нанесена по расчету согласно уравнению (6). Крестиками нанесены экспериментальные данные, *I* — при 400°С; *II* — при 450°С

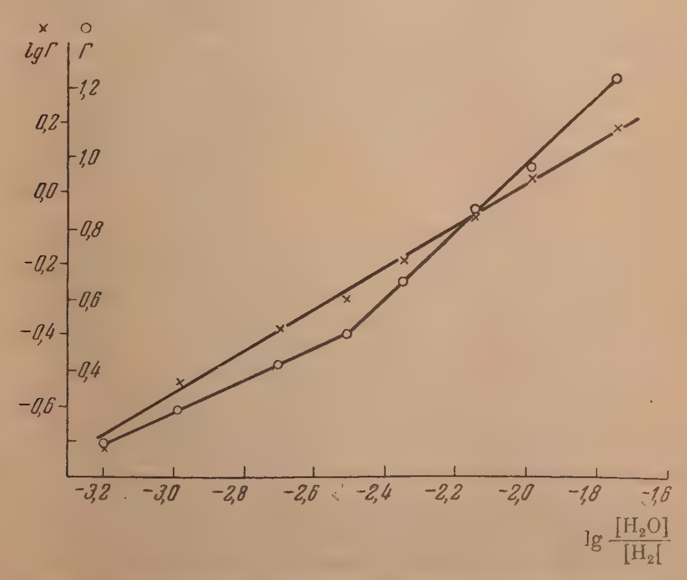


Рис. 3. Применимость степенной и логарифмической функций к адсорбции кислорода на железе

Наряду с определением активированной адсорбции кислорода нами было определено и абсолютное значение поверхности препарата, которым мы пользовались. Определение производилось обычным методом по изотерме адсорбции азота при температуре жидкого азота [12]. Поверхность оказалась равной 19,6 м² на 1 г железа. Это дает возможность рассчитать число атомов кислорода в поверхностном соединении, приходящееся на один атом железа. Такой расчет, однако, может быть сделан только приближенно, так как мы не знаем формы кристалликов железа, а следовательно, и плотности упаковки атомов на его поверхности. В табл. 3 приведены данные, характеризующие поверхностную плотность упаковки атомов на гранях (100), (110) и (111) α-Fe.

Таблица 3

Грани	Поверхность, занимаемая 1 атомом Fe, в Å²	Число атомов Fe на 1 м²	Число атомов Fe на 1 г катализатора (19,6 м²)
(100)	8,18	$1{,}22\cdot10^{19}$	$2{,}4\cdot10^{20}$
(110)	5,80	$1{,}75\cdot10^{19}$	$3{,}4\cdot10^{20}$
(111)	14,20 *	$0{,}70\cdot10^{19}$	$1{,}4\cdot10^{20}$

* Расчет сделан, принимая во внимание только атомы Fe, лежащие непосредственно в плоскости (111).

Предельное количество кислорода, которое может связать поверхность 1 г нашего препарата железа при реакции (2), рассчитанное по уравнению (4), равно 2,08 мг, что соответствует $0{,}81\cdot10^{20}$ атомов. Это число почти в два раза меньше числа атомов Fe, соответствующего минимальной поверхностной плотности. Повидимому, следует принять, что количество кислорода, связываемого поверхностью железа при реакции (2), составляет 1 атом O на 2—4 атома Fe.

Следует еще указать на одну возможную неточность при определении абсолютной величины поверхности препарата железа, содержащего в качестве промотора окись алюминия. При том методе, которым мы пользовались для определения поверхности [12], полученное значение следует отнести не только к поверхности железа, но и окиси алюминия. Поверхность последней может быть вполне заметной, так как температура плавления Al_2O_3 очень высока, и спекание ее при температуре восстановления окисла железа (500° C) не должно иметь места в заметной степени. Следовательно, истинная поверхность железа несколько меньше полученного нами значения.

Как было показано нами [2], однородное или ограниченно неоднородное строение поверхностей дисперсных систем было обнаружено на значительном числе объектов. Мы полагаем, что дискретные значения теплот адсорбции или каталитической активности, вероятнее всего, являются следствием развития определенных граней кристалликов. Это предположение находит себе серьезное подтверждение в недавно опубликованных работах [13], показавших, что отдельные грани монокристаллов (100), (110) и (111) никеля и меди обладают различной каталитической активностью.

При том числе данных, которыми мы располагаем в настоящее время, еще нет возможности связать рассчитанные нами значения теплот адсорбции с определенными элементами поверхности кристаллов, и эта задача не ставилась в настоящей работе. Целью данной работы являлось показать, что наблюдаемые формы изотерм адсорбции кислорода на железе могут быть объяснены как следствие наличия на поверхности последнего двух типов участков с резко отличными теплотами адсорбции.

Выводы

1. Разработана методика получения смеси пар — газ, позволяющая варьировать их соотношение в очень широком пределе, даже при очень малых концентрациях пара.

2. Определена адсорбция кислорода на дисперсном, промотированном 2% окиси алюминия, железе из смеси водяной пар — водород при отношениях $[H_2O] : [H_2]$ от 0,0006 до 0,018.

3. Показано, что полученные изотермы адсорбции могут быть истолкованы как следствие наличия на поверхности только двух типов участков с предельной емкостью по кислороду 0,224 и 1,868 мг на 1 г железа и теплотами взаимодействия с водяным паром 10 100 и 4300 кал/моль воды.

Поступила
9.XI.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях Изд-во АН СССР, 1948.
2. Б. П. Брунс, Проблемы кинетики и катализа, 7, стр. 436.
3. Н. А. Шурмовская, Б. П. Брунс и З. Я. Мельникова. Журн. физ. хим. 25, 1306, 1951.
4. A. Larsona. R. Tour, Chem. a. Metall. Eng., 26, 647, 1922.
5. В. П. Камзолкин и В. Д. Лившиц, Журн. хим. пром. 14, 244, 1937.
6. П. В. Усачев, В. И. Тараканова и В. А. Комаров, Zs. f. Elektrochem., 40, 647, 1934.
7. J. Almquist a. C. Black, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2814, 1926.
8. P. Emmett a. S. Brunauer, Journ Amer. Chem. Soc., 52, 2682, 1930.
9. М. И. Темкин и В. М. Пыжов, Журн. физ. химии, 13, 851, 1939.
10. С. А. Каменецкая, Диссертация. Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 1949.
11. С. С. Лачинов, Авторское свидетельство № 38135, 4 декабря 1933 г.
12. S. Brunauer, P. Emmett a. E. Teller, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
13. H. Leidheiser a. A. Gwatmey, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1200, 1206, 1948. H. Leidheiser and R. Meelheim, 71, 1122, 1949.

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ПЯТИОКИСИ НИОБИЯ

А. В. Лапицкий, Ю. П. Симанов и Е. И. Ярембаш

Исследуя процессы обезвоживания гидрата пятиокиси ниобия, Яндер и Шульц [1] пришли к заключению о существовании ниобиевой кислоты состава $H_7[Nb(NbO_4)_4]$. Позднее Хюттиг и Кениг [2], изучая обезвоживание гидрата пятиокиси ниобия при постоянном давлении водяных паров (10 мм рт. ст.), установили, что кривая обезвоживания имеет плавный ход вплоть до 500°. По их мнению, проведенное ими исследование подтверждает существование кислоты указанного выше состава. Выводы Хюттига и Кенига вызывают сомнения, так как кривая обезвоживания гидрата пятиокиси ниобия не имеет горизонтальной площадки, что указывало бы на существование хотя бы одного устойчивого гидрата пятиокиси ниобия. Из литературы известно, что пятиокись ниобия имеет три кристаллические формы [3], устойчивых при различных температурах: *T*-форма 500—900°, *M*-форма от 900—1000° и *H*-форма выше 1100°. В цитируемой работе нет указаний, являются ли эти формы взаимообратимыми.

Нам представлялось интересным проведение термографического исследования гидрата пятиокиси ниобия в пределах температур от 20 до 900° С.

Примененная в данном исследовании пятиокись ниобия была приготовлена из смеси пятиокисей ниобия и тантала. Методика очистки ниобия от сопровождающих ее примесей описана нами ранее [4]. Полученная таким образом пятиокись ниобия была свободна от окислов тантала, титана, железа и олова.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обезвоживание гидрата пятиокиси ниобия

Свежеосажденный гидрат пятиокиси ниобия, высушенный на воздухе, был доведен до постоянного веса в эксикаторе над серной кислотой в течение месяца. Остаточное количество воды, содержащееся в гидрате пятиокиси ниобия, определялось прокаливанием в тигельной печи при 800° до постоянного веса. Высушивание гидрата пятиокиси ниобия над серной кислотой показало, что содержание воды в гидрате равно 6,93 моль/моль (по данным Хюттига и Кенига 6,59 моль/моль).

Высушенная пятиокись ниобия обезвоживалась при нагревании до постоянного веса при определенной температуре в интервале от 50 до 500°. Определение проводилось в тигельной печи, контроль за постоянством температуры осуществлялся при

Таблица 1

Содержание воды в гидратированной пятиокиси ниобия при различных температурах

Температура, °C	Число молей H_2O, приходящихся на 1 моль Nb_2O_5	Данные Хюттига и Кенига: температура, °C	Данные Хюттига и Кенига: число молей H_2O, приходящихся на 1 моль Nb_2O_5
50	3,24	52,5	3,25
100	1,79	100,5	1,99
150	1,07	154	1,36
200	0,73	190	1,08
250	0,43	280	0,78
300	0,22		
350	0,17	350	0,48
400	0,05		
450	0,04		
500.	0,00	500	0,18

помощи контактного термометра в пределах до 300°, и железо-константановой термопарой до 500°. Полученные данные сведены в табл. 1. Постоянство веса образца при каждом значении температуры достигалось в отдельных случаях через 2—2,5 часа.

Из сопоставления наших данных с результатами Хюттига и Кенига можно сделать заключение, что обезвоживание в наших условиях происходит быстрее и фактически заканчивается при 400°.

Термографическое исследование процесса нагревания пятиокиси ниобия

Данная часть исследования была выполнена на пирометре Курнакова. Навески пятиокиси ниобия (порядка 1 г) помещались в корундизовые тигли. Опыты проводились в тигельной печи. Платино-родий-платиновая термопара градуировалась по NaCl, Sb, Zn. При дифференциальной записи кривых нагревания и охлаждения пятиокиси ниобия в качестве эталона использовалась чистая окись магния, которая не имеет превращений в интервале исследуемых температур. На кривой нагревания пятиокиси ниобия (рис. 1) имеются три хорошо выраженных эффекта: один эндотермический и два экзотермических. На кривой повторного нагревания не обнаружено никаких превращений (рис. 2). Эндотермический эффект указывает на максимум потери воды из гидрата (233°). Первый экзотерми-

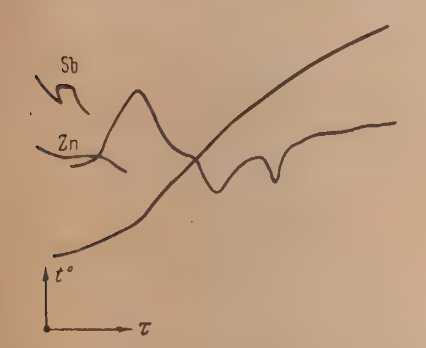


Рис. 1. Кривые нагревания пятиокиси ниобия в интервале температур от 20 до 900°

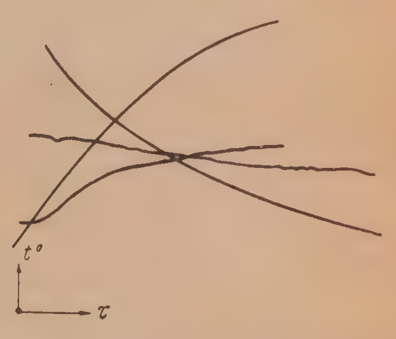


Рис. 2. Кривые повторного нагревания пятиокиси ниобия при тех же температурных условиях

ческий эффект (470°) характеризует начало перехода из аморфного в кристаллическое состояние; второй экзотермический эффект наступает при 609°.

Нами был произведен приближенный расчет наблюденных тепловых эффектов. Экзотермический эффект при 470° имеет величину 1,73 ккал/г, при 609° — соответственно 1,52 ккал/ г.

На основании этого сделано предположение, что экзотермический эффект при 609° соответствует появлению новой фазы. Это подтверждается рентгенографическим анализом (табл. 2).

Препарат пятиокиси ниобия, прокаленный при 700°, показал наличие новой фазы, характеризующейся своим набором межплоскостных расстояний. Съемка производилась на трубке с Со-анодом (без фильтра) при напряжении в 30 kV и токе 5 mA:

Утверждение Брауера [3] о том, что *M*-форма пятиокиси ниобия образуется только при 900°, неверно, так как линии этой фазы, как показывает рентгенограмма, появляются при более низких температурах. По данным нашего исследования *M*-форма появляется наряду с *T*-формой при температуре ниже 700°. При температуре выше 700° существуют обе формы пятиокиси ниобия.

Таблица 2

Значение межплоскостных расстояний для образцов Nb_2O_5, прокаленной при различных температурах

500°		600°		700°		800°		900°		Данные Брауера		
										T-форма		*M*-форма
Инт.	*d*	Инт.	*d*	Инт.	*d*	Инт.	*d*	Инт.	*d*	Инт.	*d*	*d*
3	3,932	5	3,920	10	3,937	7	3,928	8	3,928	8	3,945	
								2	3,740	2		3,748
				1	3,549	2	3,550	4	3,543	7		3,542
								1	3,376	2		3,370
3	3,139	5	3,135	10	3,141	8	3,128	8	3,144	8	3,162	
						8	3,069	5	3,088	5	3,084	
						1	2,771	2	2,779	4		2,783
2	2,450	3	2,442	10	2,453	7	2,443	8	2,455	5	2,464	
								3	2,420	3	2,433	
								3	2,301	4		2,318
						1	2,129	3	2,128	2	2,130	
						2	2,047	4	2,042	5		2,054
								3	2,011	2	2,019	
2	1,954	3	1,956	10	1,962	7	1,952	7	1,960	6	1,966	
		1	1,915	1	1,915	2	1,910	4	1,916	5		1,914
		1	1,833	4	1,826	4	1,829	4	1,826	3	1,836	
				3	1,792	4	1,789	7	1,792	4	1,799	
				1	1,687	1	1,690	2	1,688	5		1,684
1	1,656	4	1,655	6	1,663	6	1,652	6	1,655	5	1,665	
		1	1,635	4	1,635	4	1,627	4	1,630	3	1,636	
				4	1,569	4	1,568	6	1,569	6		1,575
								3	1,540	2	1,549	
		1	1,519	1	1,521			4	1,518	3		1,524
								1	1,490	1	1,496	
						3	1,457	4	1,455	3		1,454
				2	1,399	2	1,392	5	1,396	2	1,401	
								1	1,351	2	1,341	
		2	1,326	6	1,329	3	1,327	5	1,328	5	1,327	
				1	1,307	1	1,302	5	1,303	3		1,303
								2	1,269	2		1,272
		1	1,221	1	1,224	3	1,226	4	1,225	3	1,232	
				2	1,207	2	1,205	5	1,206	2	1,215	1,217
								5	1,194	2	1,198	
								4	1,166	2		1,165
				1	1,153	1	1,159	2	1,156	2		1,157
								6	1,142	3	1,148	
								4	1,127	2		1,137
								2	1,115	2		1,100
				4	1,057	3	1,057	5	1,055	3		1,057
								4	1,047			
								2	1,042			
								4	1,026	4		1,022
								7	1,020			
								6	1,011	1	1,007	

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность проф. В. И. Спицыну и проф. А. В. Новоселовой за постоянный интерес к изложенной работе и ряд ценных указаний.

ВЫВОДЫ

1. Проведено термографическое и рентгенофазовое исследование пятиокиси ниобия.

2. Для пятиокиси ниобия найдены три монотропных эффекта, соответ-

ствующие температурам: 233° (эндотермический), 470° (экзотермический) и 609° (экзотермический).

3. Рассчитаны величины экзотермических эффектов: 1,76 ккал/г (для 470°) и 1,52 ккал/г (для 609°).

4. Установлено, что *M*-форма пятиокиси ниобия образуется при температуре выше 600°.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
27.XI.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Jander, H. Schulz, Zeit. f. anorg. Chem., **144**, 225, 1925.
2. G. Hüttig, W. König, Zeit. f. anorg. Chem., **193**, 93, 1932.
3. G. Brauer, Zeit. f. anorg. Chem. **248**, [6], 1, 1941.
4. В. И. Спицын, А. В. Лапицкий, Журн. прикл. химии **15**, 194, 1942.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА АНОДНО-ОКИСЛЕННЫЙ СВИНЦОВЫЙ ЭЛЕКТРОД

В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский

Закономерности протекания фотоэлектрохимических реакций, вызванных действием излучения, на границе полупроводник — раствор представляют широкий интерес, так как фотоэлектрохимические процессы являются простым и эффективным путем превращения энергии излучения в химическую энергию.

Электрохимическая система: металл — окись металла — раствор наиболее проста для изучения закономерностей действия излучения и, что особенно важно, легко реализуема в качестве отдельного электрода.

Установление механизма фотоэлектрохимического процесса для отдельного электрода, где явление протекает наиболее просто, составляет необходимый этап исследования более сложных фотоэлектрохимических процессов в микрогетерогенных системах (например, водные суспензии пигментов типа: MeO), представляющих важный и распространенный класс фотосенсибилизаторов.

Изучение закономерностей действия излучения на отдельный электрод представляет и самостоятельный интерес в качестве метода исследования анодных электрохимических реакций.

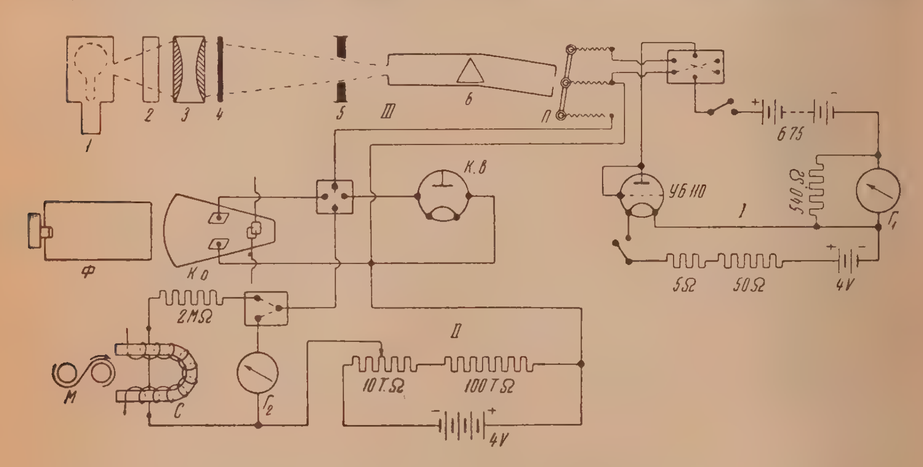


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

I — поляризационная часть схемы: *П* — реакционный прибор, $Г_1$ — гальванометр марки *НВ°* или $ГТ_3$, $УБ_{110}$ — радиолампа триод; *II* — потенциометрическая часть схемы: *К. В.* — катодный вольтметр, *К.О.* — катодный осциллограф, *Ф* — приспособление для фотосъемки, *М* — электромеханический осциллограф, *С* — струнный гальванометр, F_3 — стрелочный гальванометр; *III* — оптическая часть схемы: *1* — источник излучения, *2* — кювета с дестиллированной водой, *3* — конденсор, *4* — светофильтр, *5* — фотозатвор «Компур» *6* — монохроматор

Свинец, дающий при анодной поляризации соединения различной степени окисления типа MeO и MeO_2, представляет интересный объект для фотоэлектрохимического исследования.

Фотогальваническая активность свинца, подвергнутого анодной поляризации, была установлена Сивоненом [1].

Электрохимические характеристики свинцового электрода достаточно хорошо изучены, в особенности, в связи с поведением анодно-поляризованного свинца в качестве пластины аккумулятора [2,3].

Методика исследования заключалась в установлении количественной связи между электрохимическими (потенциалом, поляризующим током, емкостью элек-

трода) и оптическими (спектральной чувствительностью, интенсивностью излучения, фотоэлектрохимическим током) параметрами системы.

Непосредственно измерялись величины прироста тока в электрохимической системе под действием излучения при постоянстве потенциала или изменение потенциала облучаемой системы при постоянстве поляризующего тока.

Экспериментальная установка представлена схематически на рис. 1. Она состоит из трех частей.

1. Поляризационной — предназначенной для заряжения и поляризации испытуемого электрода в широком интервале силы анодного и катодного тока: от 10^{-8} до 10^{-9} А.

2. Потенциометрической — рассчитанной на измерение стационарных потенциалов и кинетики их изменения с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$ V за минимальный период облучения электрода в 0,005 сек.

3. Оптической — предназначенной для облучения испытуемого электрода неразложенным или монохроматическим излучением в спектральной области от $\lambda = 254$ mμ до $\lambda = 700$ mμ.

Реакционный прибор представлял собой обычную трехэлектродную ячейку из кварцевого стекла.

Фотоэлектрохимические свойства Pb-электрода, анодно-поляризованного в растворе H_2SO_4

Предварительные результаты, качественно характеризующие связь величины и характера фотогальванического эффекта на свинцовом электроде, анодно-поляризованном в 1 *N* растворе H_2SO_4, с состоянием его поверхности, приведены на рис. 2 и 3. По оси абсцисс на обоих рисунках отложено время поляризации в секундах и количество прошедшего электричества в милликулонах.

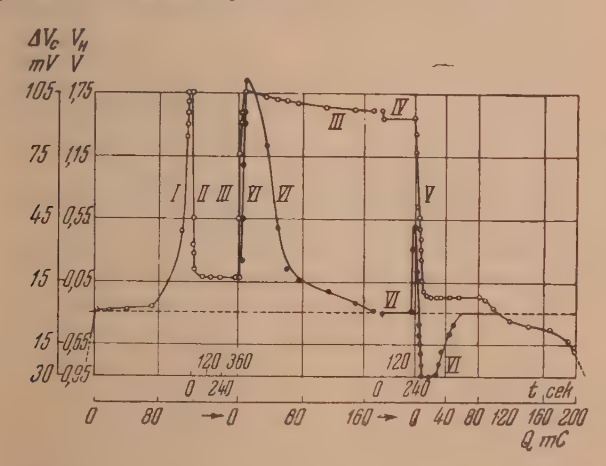


Рис. 2. Зависимость величины и характера фотогальванического эффекта на Pb-электроде в растворе 1 *N* H_2SO_4 от состояния поверхности и потенциала электрода — кривые *I*, *II*, *III*, *IV*, *V*
○ — потенциал электрода $V_н$; ● — кривая *VI*, фотогальванический эффект ΔV_c

На рис. 2 по оси ординат дан потенциал электрода в вольтах $V_н$, характеризуемый кривыми *I*, *II*, *III*, *IV*, *V* и соответствующий фотогальванический эффект ΔV_c в милливольтах, изображенный кривой *VI*.

Из рисунка следует, что фотогальванический эффект наступает, когда поверхность свинца уже покрыта кислородным соединением при стационарном потенциале около $V_н = 0{,}00$ V. Последующая анодная поляризация приводит к резкому увеличению эффекта.

При образовании фазовой перекиси свинца, отвечающей потенциалу

$V_н = 1{,}75$ V, фотогальванический эффект по потенциалу уменьшается, повидимому, по причине резкого возрастания емкости системы.

Катодная поляризация такого электрода приводила к появлению фотогальванического эффекта обратного знака.

На рис. 3 по оси ординат отложена величина поляризующего тока в микроамперах и фотогальванический эффект в милливольтах при значениях стационарного потенциала электрода $V_н = 1{,}35$ V (I', I) и $V_н = 0{,}85$ V (II', II).

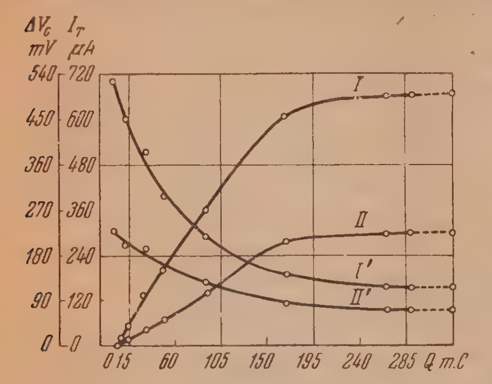


Рис. 3. Зависимость величины фотогальванического эффекта от толщины окисной пленки и плотности поляризующего тока. Кривые I, II — фотогальванический эффект ΔV_c; кривые I', II' — поляризующий ток $I_т$; кривые I и I' сняты для электрода $V_н = 1{,}35$ V; кривые II II' сняты для электрода $V_н = 0{,}85$ V

Накопление окисной пленки способствует, очевидно, повышению фотогальванической активности свинцового электрода, анодно поляризованного в серной кислоте до указанных значений потенциала.

На рис. 4 представлена первая количественная характеристика фотоэлектрохимического процесса на свинцовом электроде, дающая спектральную чувствительность процесса. По оси абсцисс отложены длины волн подаваемого излучения в миллимикронах и соответствующие им энергии квантов в электронвольтах; по оси ординат отложен фотогальванический эффект по потенциалу в милливольтах и по току в микроамперах.

Кривая I дает фотогальваническое изменение потенциала ΔV_c электрода при облучении для исходного значения потенциала $V_н = 1{,}35$ V.

Кривая II дает фотогальваническое изменение потенциала ΔV_c при исходном значении потенциала электрода $V_н = 0{,}85$ V.

Кривая III показывает прирост тока ΔI_c при облучении электрода в условиях неизменного значения потенциала электрода $V_н = 1{,}35$ V.

Все полученные значения эффектов для излучения разных частот пересчитаны на равное число падающих на электрод квантов.

Красная граница эффекта, независимо от значения потенциала электрода, находится около $\lambda = 650$ mμ. Таким образом, в изучаемой системе изменение потенциала электрода на существенную величину $\Delta V = 1{,}35 - 0{,}85 = 0{,}5$ V не приводит к заметному сдвигу красной границы эффекта, а только изменяет его абсолютную величину.

Как уже указывалось в нашей работе, посвященной исследованию системы Zn. ZnO — раствор [4], это явление хорошо объясняется и даже является необходимым следствием при наличии сенсибилизационного механизма фотоэлектрохимического процесса.

В отличие от уже упомянутой системы с окисью цинка анодно-поляризованный свинец, как это видно из рис. 4, обнаруживает селективную фотогальваническую чувствительность с четко выраженным максимумом при $\lambda = 400$ mμ. К сожалению, нет независимых определений спектров поглощения различных окислов свинца, наша же кривая характеризует произведение вероятности поглощения на вероятность поглощенного кванта реализовать фотоэлектрохимический процесс. Поэтому трудно сказать, является ли вид кривой фотоэлектрохимической спектральной чувствительности свинцового окисленного электрода характеристикой наличия селективной полосы поглощения у окислов свинца.

Абсолютная величина квантового выхода на падающий свет (фоточув-

ствительность системы) при потенциале электрода $V_н = 1{,}35$ V для $\lambda = 366$ mμ составляет 10%.

На рис. 5 представлена зависимость величины фотоэлектрохимического эффекта от интенсивности падающего излучения. Абсолютные значения интенсивностей варьировались в пределах двух порядков от $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ кал/сек.

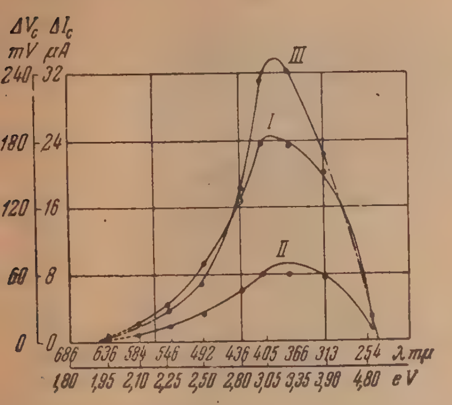


Рис. 4. Спектральная чувствительность фотоэлектрохимического процесса на свинцовом электроде, анодно поляризованном в серной кислоте:

I — эффект ΔV_c для электрода $V_н = 1{,}35$ V;
II — эффект ΔV_c для электрода $V_н = 0{,}85$ V;
III — эффект ΔI_c для электрода $V_н = 1{,}35$ V

Рис. 5. Зависимость величины фотоэлектрохимического эффекта на свинце от интенсивности падающего на электрод излучения:

I — фотолектрохимический эффект по току ΔI_c;
II — фотоэлектрохимический эффект по потенциалу ΔV_c

На рис. 5 по оси абсцисс отложена интенсивность излучения в относительных единицах, а по ординат — фотоэлектрохимический эффект по току ΔI_c в микроамперах и по потенциалу ΔV_c в милливольтах. Прямая линия характеризует зависимость величины фотоэлектрохимического тока от интенсивности излучения

$$\Delta I_c = \alpha J.$$

Зависимость фотогальванического изменения потенциала от интенсивности падающего излучения подчиняется приблизительно логарифмическому закону. На закономерности такого вида зависимостей фотоэлектрохимических параметров от интенсивности излучения мы подробно останавливались в цитированной работе [4].

На рис. 6 представлена наиболее существенная зависимость исследуемого явления: зависимость величины фотоэлектрохимических и электрохимических параметров системы от потенциала электрода. Кривая *I* представляет зависимость величины фотогальванического изменения потенциала электрода за время $t = 1$ сек. от потенциала электрода $\Delta V_c = f(V)$. В средней части эта кривая имеет примерно линейное возрастание и затем при потенциалах образования фазовой перекиси свинца обнаруживает резкое спадание по причине большого увеличения емкости системы. Кривая *II* дает зависимость тока анодной поляризации свинцового электрода в серной кислоте от потенциала $I_т = f(V)$; кривая *III* — зависимость тока анодной поляризации облучаемого электрода от потенциала $I_c = f(V)$.

Разность этих кривых дает интересующую нас зависимость фотоэлек-

трохимического тока от потенциала электрода

$$\Delta I_c = I_c - I_т = f(V)$$

и представлена на рис. 6 кривой IV.

Наиболее характерным для этой кривой является переход линейной зависимости фотоэлектрохимического тока от потенциала, выполняющейся до стационарного образования перекиси и выделения кислорода, в зависимость экспоненциальную в области потенциалов стационарного выделения кислорода.

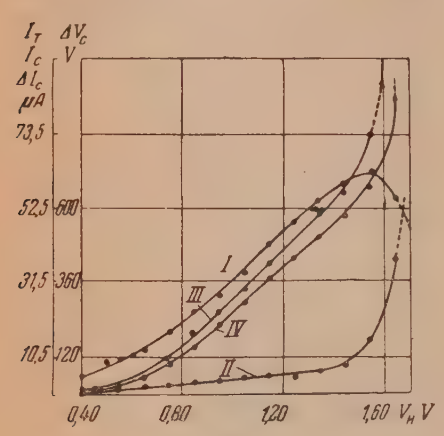


Рис. 6. Зависимость параметров фотоэлектрохимического процесса от потенциала анодно-поляризованного Pb-электрода:

I—фотоэлектрохимическое изменение потенциала ΔV_c; II — ток поляризации в темноте $I_т$; III —ток поляризации при облучении электрода I_c; IV—фотоэлектрохим. ток ΔI_c

Характерно, что исследованные фотоэлектрохимические системы типа Ме. МеО — раствор, при анодной поляризации и облучении активным излучением, в области высоких анодных потенциалов либо приводят к независимости величины фотоэлектрохимического тока от потенциала системы (Zn. ZnO, Pt. PtO) [4,6], либо дают аналогичное экспоненциальное возрастание фотоэлектрохимического тока (система Fe. Fe_2O_3) [5], наблюдаемое для свинца в серной кислоте. Мы связываем это с механизмом перенапряжения кислорода и, в частности, с распределением потенциала поляризации в поверхностном слое электрода [6].

В общей форме можно высказать следующее положение:

Если определяющей скорость всего процесса выделения кислорода является стадия электрического разряда, то можно ожидать, что перераспределение потенциала в результате фотоэлектрохимического процесса вызовет несоответственно большое (экспоненциальное) увеличение скорости процесса электрохимического разряда.

Если же определяющей скорость всего процесса стадией является реакция, слабо зависящая или не зависящая вовсе от поля, то фотоэлектрохимический ток будет количественно контролировать изменение скорости этой реакции без прогрессивного ее ускорения.

На рис. 7 кривыми *1, 2, 3* представлена зависимость величины фотоэлектрохимического изменения потенциала электрода V_c от времени облучения t.

Кривая *1* рис. 7 соответствует $t = 1$ сек., кривая $2 - t = 3$ сек. и кривая $3 - t = 5$ сек.

Наиболее характерным для полученной зависимости является наличие резкого изменения в скорости процесса. Начальное изменение потенциала происходит в доли секунды, и применявшийся струнный гальванометр с фоторегистрирующим устройством оказался недостаточно чувствительным для фиксирования этого этапа процесса. Последующее изменение потенциала электрода идет достаточно медленно, как это видно из кривых рис. 7.

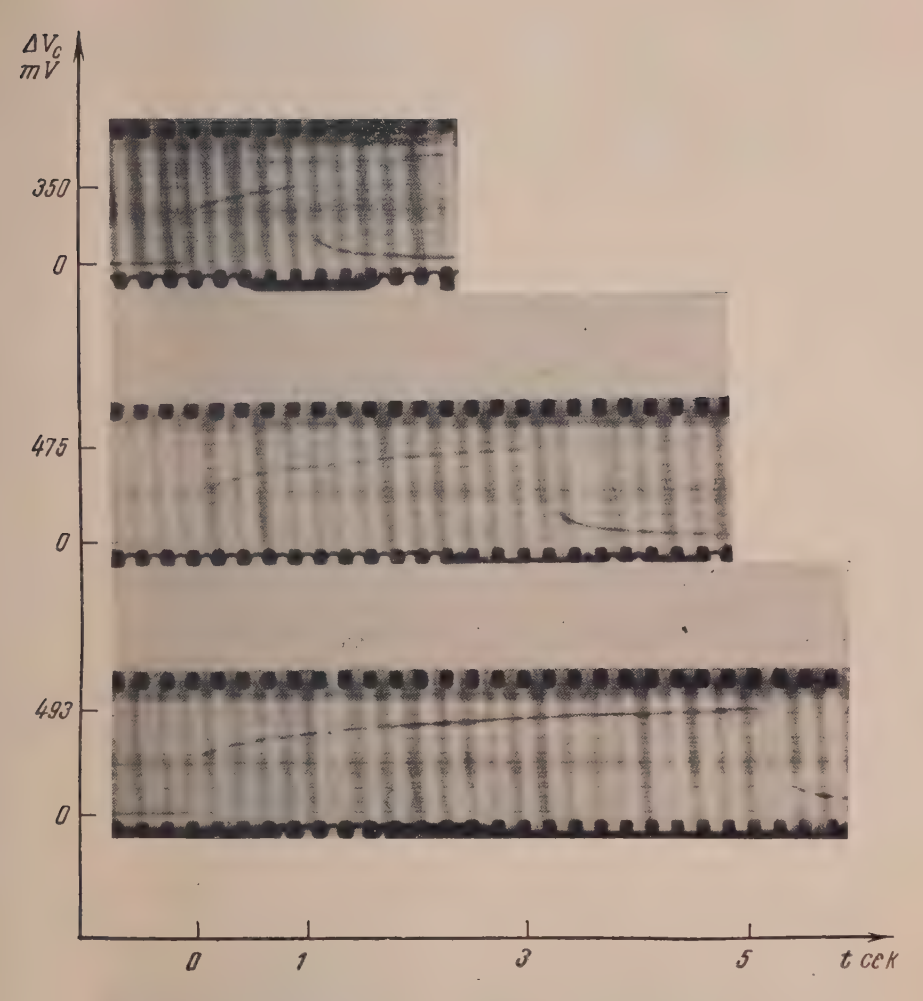
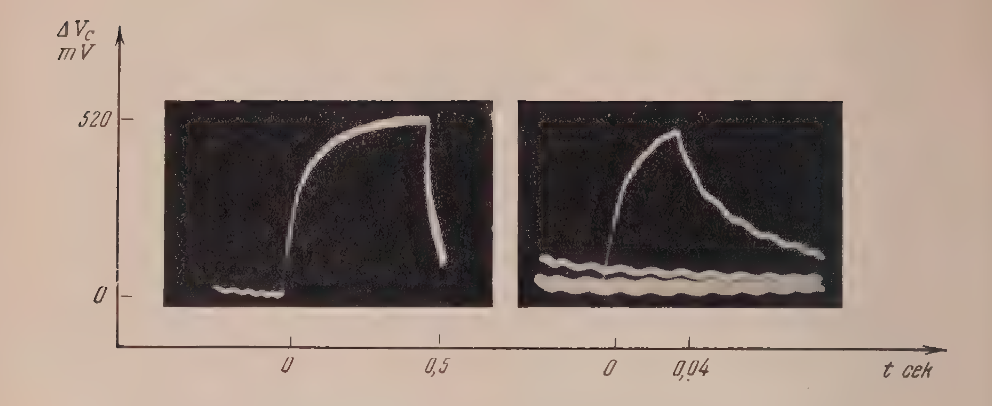


Рис. 7. Осциллограммы полного изменения потенциала анодно поляризованного Pb-электрода в 1 N H_2SO_4 при действии излучения постоянной интенсивности



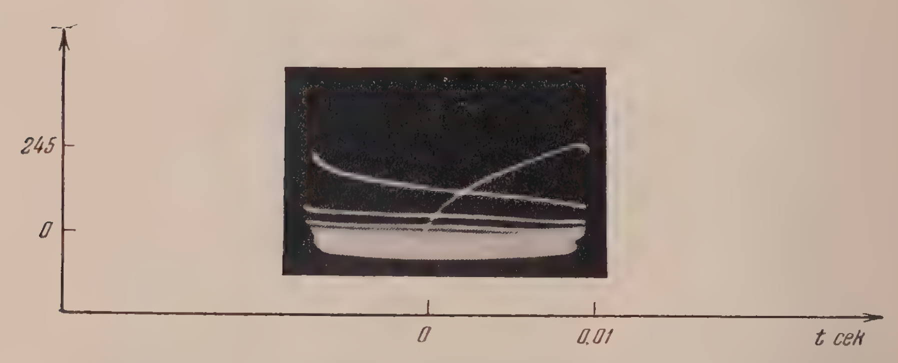


Рис. 8. Осциллограммы начального изменения потенциала Pb-электрода в серной кислоте при действии излучения. Исходное $V_{н} = 1,35$ V

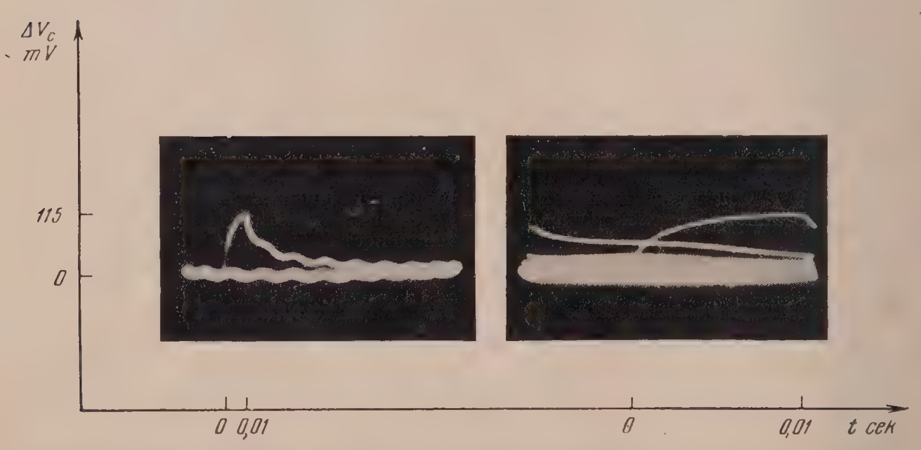


Рис. 9. Осциллограммы начального изменения потенциала Pb-электрода в серной кислоте при действии излучения. Исходное $V_{н} = 1,05$

Для получения более точной характеристики изменения потенциала Pb-электрода под действием излучения, в особенности в первые моменты облучения, были проведены измерения при помощи катодного осциллографа. Типичные осциллограммы приведены на рис. 8 и 9.

Исходный потенциал электрода, с которого сняты осцилограммы на рис. 8, имел значение $V_н = 1{,}35$ V. Потенциал электрода, осциллограммы с которого представлены на рис. 9, имел значение $V_н = 1{,}05$ V.

Фотоэлектрохимический эффект по току для электрода, находившегося при потенциале $V_н = 1{,}35$ V (рис. 8), $\Delta I_c = 121$ μA; для электрода, находившегося при потенциале $V_Н = 1{,}05$ V и дававшего фотоэлектрохимический эффект по потенциалу, представленный на рис. 9, фотоэлектрохимический эффект по току для той же интенсивности облучения равнялся $\Delta I_c = 91{,}6$ μA.

На основании полученных данных и ранее выведенной зависимости между скоростью изменения потенциала и величиной фотоэлектрохимического тока [4] была вычислена емкость начальной стадии фотоэлектрохимического процесса; она оказалась равной $c = 1-2$ μF/см². Емкость, отвечающая замедленному изменению потенциала, имела значения 100—200 μF/см² и выше.

Таким образом, на основании полученных данных можно утверждать, что наряду с протеканием электрохимических процессов, вызванных воздействием излучения на систему: анодно-поляризованный свинец — раствор серной кислоты, на границе раздела фаз происходят также чисто физические реакции, характеризующиеся малой электрической емкостью. Это могут быть процессы, связанные с изменением проводимости окисных слоев и с изменением скачка потенциалов на границе раздела металл/полупроводник под воздействием излучения.

Накладывание этих явлений на собственно фотоэлектрохимическую реакцию на границе раздела полупроводник / раствор с изменением баланса вещества и электричества вызывает наблюдаемый и измеряемый эффект.

Вышеизложенные факты являются также дополнительным подтверждением сенсибилизационного механизма фотоэлектрохимического процесса, протекающего в изучаемой системе, так как они свидетельствуют, с одной стороны, о глубинном характере фотоэлектрохимического процесса, вызванного поглощением излучения всей толщей полупроводника, образовавшегося в результате анодной поляризации Pb-электрода, а, с другой стороны, показывает, что окончательным результатом процесса является увеличение скорости электрохимического выделения кислорода, происходящего на границе полупроводник — сенсибилизатор / раствор.

Были поставлены опыты по прямому определению количества распавшегося под воздействием излучения высшего кислородного соединения, образующегося при анодной поляризации свинцового электрода и снимающегося при катодной поляризации у потенциала $V_н \approx 1{,}5$ V.

Метод измерений был аналогичен описанному при исследовании подобного эффекта на серебряном электроде. Определялись количества электричества, идущего на деполяризацию при доведении до определенного потенциала свинцового электрода, предварительно покрытого перекисью анодной поляризацией как облученного, так и не подвергавшегося облучению.

На рис. 10 представлены две типичные кривые. Кривая I — электрод, предварительно анодно-поляризованный, не подвергался облучению; кривая II — тот же электрод в строго идентичных условиях, но подвергавшийся 60-секундному облучению. На рис. 10 начальная горизонтальная часть кривых — исходное стационарное значение потенциала электрода при анодной поляризации.

Последующий спад после выключения тока в течение 60 сек. для кривой I происходит за счет саморазряда, для кривой II — за счет само-

разряда и облучения. В точке, отмеченной пунктиром, включалась катодная поляризация для обеих случаев, равная $I_т = 268$ μA.

На основе полученных данных было легко рассчитать среднюю эффективность фотоэлектрохимического распада кислородного соединения свинца. Выраженная в электрических единицах, она оказалась равной $\Delta I_c = 130$ μA.

Существенно, что значения фотоэлектрохимического тока, полученные прямыми измерениями и приводившиеся выше для близких областей потенциалов и тех же интенсивностей облучения, имели величины $\Delta I_c = 100—120$ μA. Так как и в этом случае наличия фазовых фотоактивных слоев толщина перекисных соединений не превышала 20—30 слоев, то по всей вероятности и здесь мог иметь место сенсибилизационный механизм процесса, заключающийся в поглощении излучения подкладкой низших окислов, имеющей значительную толщину и обеспечивающей, таким образом, наблюдаемую высокую эффективность процесса. (Квантовый выход на падающий свет при $\lambda = 366$ mμ составляет 10%.)

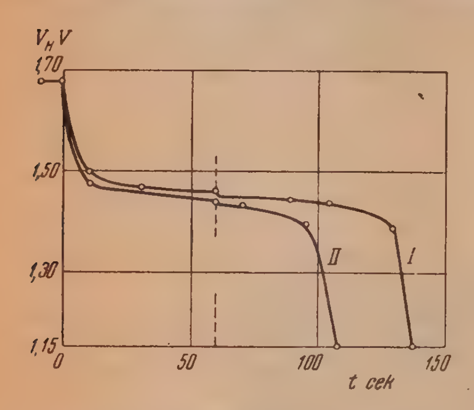


Рис. 10. Кривые катодной деполяризации анодно-окисленного свинцового электрода

I — электрод выдерживался 60 сек. в темноте; II — электрод подвергался 60-секундному действию излучения

Прямой распад перекисных соединений свинца под влиянием излучения, конечно, не исключен.

Особенно ярко выступают чисто физические процессы при действии излучения на анодно-поляризованный свинцовый электрод в растворе щелочи.

Фотоэлектрохимические свойства свинцового электрода, запассивированного и анодно-поляризованного в растворе щелочи

Свинцовый электрод в 0.1 N растворе NaOH приобретал потенциал $V_н = -0{,}4$ V. Анодная поляризация токами до нескольких mA/см² приводила к небольшому сдвигу потенциала вследствие растворения свинца. Анодная пассивация свинца осуществлялась применением больших начальных плотностей тока $I \geqslant 10$ mA/см², после чего уже и небольшие токи позволяли получать высокие анодные потенциалы на свинцовом электроде, вплоть до потенциала выделения кислорода.

На рис. 11 представлена кривая заряжения такого, предварительно анодно-пассивированного свинцового электрода, в растворе 0,1 N щелочи. Поляризующий ток $I_т = 215$ μA/см².

Характерно, что на таком электроде до появления площадки, характеризующей процесс стационарного выделения кислорода при потенциале $V_н = 1{,}22$ V (конец кривой рис. 11), имеется четко выраженная площадка образования высшего кислородного соединения на свинце фазового характера (о чем свидетельствует «пик перенапряжения») при потенциале $V_н = 0{,}87$ V.

Высокая фотоэлектрохимическая активность электрода наблюдалась в области потенциалов, характеризующих процесс образования этого высшего кислородного соединения на подкладке из окислов, обуславливающих анодную пассивность свинцового электрода в щелочи.

На рис. 12 представлена спектральная чувствительность фотоэлектрохимического процесса анодно-поляризованного свинцового электрода в

0,1 *N* NaOH в пересчете на спектр равного количества падающих квантов.

По оси абсцисс отложены длины волн подаваемого излучения в миллимикронах, по оси ординат — фотоэлектрохимический эффект по потенциалу в милливольтах (как указывалось ранее [4], для малых значений эффекта, эффект по потенциалу ΔV_c линейно связан с основной величиной, характеризующей интенсивность процесса — эффектом по току ΔI_c).

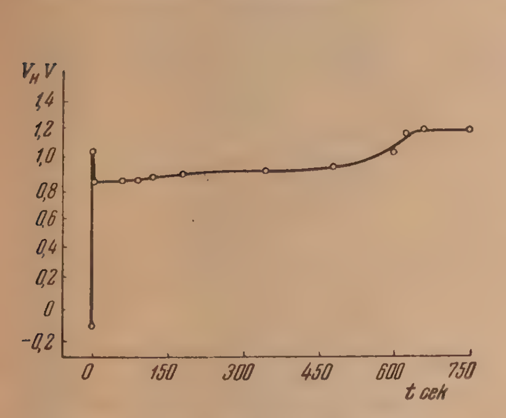


Рис. 11. Кривая заряжения пассивного Pb-электрода в 0,1 *N* растворе NaOH

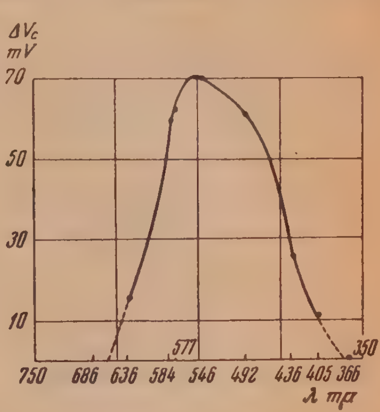


Рис. 12. Спектральная чувствительность фотоэлектрохимического процесса на анодно-поляризованном свинцовом электроде в растворе 0,1 *N* NaOH

Красная граница чувствительности процесса проходит у $\lambda \approx 650$ mμ, максимум чувствительности находится у $\lambda = 550$ mμ; при $\lambda = 380$ mμ чувствительность полностью исчезает. Таким образом, для исследуемой системы установлена достаточно определенная селективность, ограничиваемая полосой поглощения $\Delta\lambda \approx 250$ mμ.

При сопоставлении кривой спектральной чувствительности для фотоэлектрохимического процесса в щелочи с аналогичной кривой в серной кислоте наблюдается интересный факт: красные границы эффектов в обеих системах находятся примерно у одних и тех же значений частот излучения, но максимум чувствительности в серной кислоте сдвинут по сравнению со щелочью почти на 200 mμ.

Зависимость фотоэлектрохимических и электрохимических параметров анодно-поляризованного свинцового электрода в щелочи от потенциала системы представлена на рис. 13.

По оси абсцисс отложен потенциал электрода против нормального водородного в вольтах; по оси ординат отложены величины фотоэлектрохимического эффекта по потенциалу ΔV_c в милливольтах и величины фотоэлектрохимических и электрохимических токов I_c, ΔI_c, $I_т$ в микроамперах.

Кривая *I* характеризует зависимость фотогальванического изменения потенциала ΔV_c от потенциала электрода. Кривая *II* дает зависимость темнового тока $I_т$ от потенциала электрода. Кривая *III* характеризует зависимость тока анодной поляризации при действии излучения на электрод I_c от потенциала электрода. Кривая *IV* дает зависимость собственно фотоэлектрохимического тока от потенциала системы:

$$\Delta I_c = I_c - I_т = f(V).$$

Наиболее характерной особенностью для исследуемой системы является сохранение линейной зависимости для $\Delta V_c = f(V)$ (кривая *I*) в области

потенциалов, где величина фотоэлектрохимического тока уже получает постоянное значение и не зависит от потенциала (кривая IV, рис. 13).

Как мы покажем ниже, эта особенность фотоэлектрохимических параметров рассматриваемой системы: — анодно-пассивированный свинцовый электрод в щелочи — может быть объяснена только тем, что изменение потенциала под воздействием излучения происходит не только на границе полупроводник / раствор, где реализуются электрохимические реакции, и не только в объеме полупроводника, что является необходимым условием сенсибилизационных процессов, но и на границе металл / полупроводник, что приводит к явлениям, имеющим общую природу с воздействием излучения на так называемые запирающие слои.

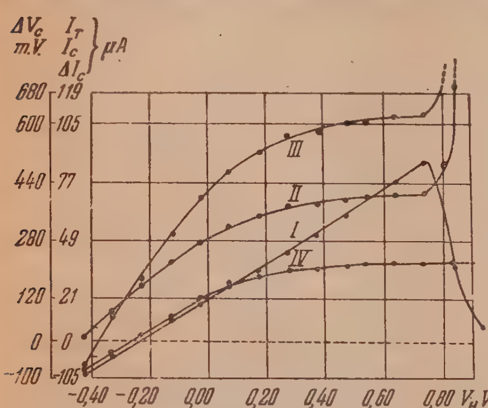


Рис. 13. Зависимость фотоэлектрохимических параметров Pb-электрода в 0,1 N NaOH от потенциала.

$I - \Delta V_c = f(V)$; $II - I_т = f(V)$; $III - I_c = f(V)$; $IV - \Delta I_c = f(V)$

Ввиду быстрого изменения потенциала электрода в зависимости от воздействующих оптических и электрических факторов зависимость фотоэлектрохимических эффектов от времени, позволяющая глубже проникнуть в механизм явления, изучалась при помощи различных методических приемов.

На рис. 14 представлена кривая, качественно характеризующая изменение потенциала анодно-пассивированного и поляризованного в щелочи свинцового электрода от различных факторов.

Начальное значение потенциала на кривой рис. 14 $V_н = +0{,}67$ V отвечает току анодной поляризации $I_т = 11{,}2$ μA/см². Следующие два участка кривой: быстрый и медленный спад, отмеченные I, показывают характер изменения потенциала во времени при действии излучения. Два участка кривой: быстрый и медленный подъем, отмеченные II, характеризуют возвращение потенциала электрода к исходному значению при выключении облучения. Участки, отмеченные III, — спад потенциала при выключении анодной поляризации; IV — включено облучение, V — облучение выключено, VI — включена анодная поляризация электрода.

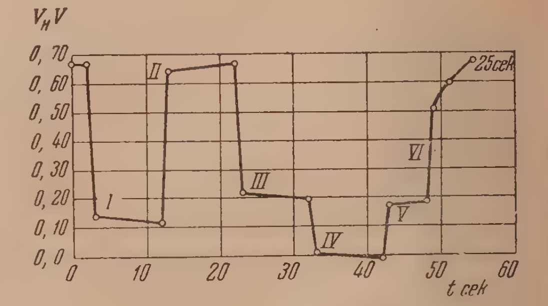


Рис. 14. Характер изменения потенциала Pb-электрода в 0,1 N NaOH во времени при воздействии электрохимических и оптических факторов

Основная часть изменения потенциала происходила со скоростью, превышающей скорость установления измерительной системы (катодный вольтметр). Поэтому для количественной характеристики зависимости $\Delta V_c = f(t)$ в начальные моменты времени был применен катодный осциллограф. Типичные осциллограмы приведены на рис. 15 и 16.

Электрод, характеризуемый осциллограммой рис. 15, имел исходное

значение потенциала $V_н = +0,37$ V и стационарный фотоэлектрохимический ток при этом потенциале, равный $\Delta I_c = 179$ μA.

Электрод, зависимости для которого представлены на рис. 16, имел соответственно исходное значение потенциала $V_н = +0,67$ V и фотоэлектрохимический ток при данном потенциале $\Delta I_c = 267$ μA.

Интенсивность облучения при снятии осциллограмм при определении величин фотоэлектрохимических токов была одинакова.

Установленное нами время основного изменения потенциала под действием излучения имеет значение порядка $1 \cdot 10^{-3}$ сек. Величины электрической емкости системы, рассчитанные из полученной начальной скорости изменения потенциала и величины фотоэлектрохимического тока, имеют порядок $c = 0,5$ μF/см². Однако здесь же необходимо отметить, что так

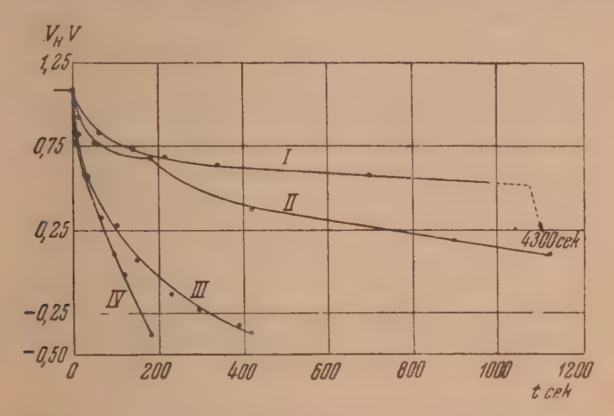


Рис. 17. Кривые деполяризации, предварительно анодно-окисленного Pb-электрода в растворе 0,1*N* NaOH

I — саморазряд в темноте; *II* — саморазряд при облучении; *III* — катодная деполяризация в темноте; *IV* — катодная деполяризация при облучении.

как начало облучения осуществлялось раскрытием затвора «компур», то хотя принимались все необходимые меры для минимального времени сечения пучка излучения, все же можно говорить только о том, что время изменения потенциала электрода под действием излучения не больше $1 \cdot 10^{-3}$ сек. и соответственно электрическая емкость процесса, отвечающая этому изменению потенциала, равна или меньше 0,5 μF/см². Однако и при такой формулировке величина емкости заставляет принять, что определяющими эффектами при изменении потенциала системы под действием излучения в настоящем случае являются эффекты не электрохимические, а физические.

Сопоставление этого вывода с зависимостью фотогальванического эффекта ΔV_c от потенциала системы (рис. 13) заставляет предположить, что излучение изменяет прежде всего величину скачка потенциала на границе металл / полупроводник, а наблюдаемые электрохимические эффекты являются здесь вторичными, возникающими при более длительных экспозициях. Первичные собственно фотоэлектрохимические процессы играют здесь, повидимому, относительно небольшую роль.

Представляло поэтому интерес изучение прямого воздействия излучения на фазовое отложение высшего кислородного соединения, образующегося при анодной поляризации пассивного свинцового электрода.

На рис. 17 представлена серия кривых катодной деполяризации предварительно анодно-окисленного электрода.

Анодное окисление пассивного свинцового электрода во всех случаях было одинаково и осуществлялось током $I_т = 215$ μA/см² в продолжение 600 сек.

Кривая *I* представляет спад потенциала (саморазряд) такого электрода в темноте. Кривая *II* характеризует спад потенциала электрода в идентичных условиях, но при действии активного излучения. Кривая *III* показывает изменение потенциала электрода при катодной поляризации током $I_т = 215$ μA/см². Кривая *IV* представляет тот же процесс катодной деполяризации током $I = 215$ μA/см² при одновременном действии активного излучения.

Сопоставление кривых *I* и *II*, а также *III* и *IV* показывает, что даже в условиях наличия на электродах достаточно толстых слоев высших кислородных соединений действие излучения изменяет характер и скорость проходящих на электроде процессов.

Специфика фотоэлектрохимического поведения изученной системы:— свинец анодно-поляризованный в серной кислоте и в щелочи—заключается прежде всего в образовании при анодной поляризации полупроводниковых кислородных соединений, изменяющих в результате поглощения излучения свои электрические характеристики.

Дальнейшая анодная поляризация приводит к образованию высших кислородных соединений, обладающих как собственной фоточувствительностью, так и могущих эффективно участвовать в фотоэлектрохимическом процессе по сенсибилизационному механизму, распадаясь за счет энергии квантов, поглощенных низшими устойчивыми окислами полупроводникового характера.

В изученной системе, кроме собственно фотоэлектрохимических процессов, протекающих на границе полупроводник / раствор, значительную роль играют явления действия излучения на другие междуфазовые скачки потенциалов, в большой мере усложняющие процесс.

Выводы

1. Установлено, что анодно-поляризованный свинец в серной кислоте или щелочи обладает большой фотоэлектрохимической активностью, т. е. изменяет свои электрохимические характеристики при действии излучения.

2. Спектральная чувствительность эффекта, лежащая в области излучений $\lambda = 250-600$ mμ, и характер зависимости эффекта от потенциала позволили установить причиной фотоэлектрохимического процесса окисные, полупроводниковые и высшие кислородные светочувствительные соединения, образующиеся на Pb-электроде при анодной поляризации.

3. Установленные закономерности фотоэлектрохимического процесса на анодно-поляризованном свинцовом электроде и квантовый выход (фоточувствительность) процесса заставляют принять сенсибилизационный механизм явления, заключающийся в том, что поглощение излучения происходит во всем объеме полупроводника, а фотоэлектрохимическая реакция протекает на границе полупроводник / раствор за счет поступающих из объема окисла возбужденных излучением электронов.

4. Результаты фотоэлектрохимического изучения анодного процесса на свинцовом электроде заставляют предположить, что такие электрохимические реакции на свинце, как выделение кислорода и анодное окисление, идут при участии и через образование поверхностных кислородных соединений на Pb-электроде.

5. Микрогетерогенная система, состоящая из окислов свинца, в водных растворах должна обладать фотоэлектрохимической активностью, т. е. изменять при действии излучения свои электрохимические характеристики, в частности окислительно-восстановительный потенциал.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
20. XII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Sihvonen, Ann. Acad. Sci. Fennicae A, 25, 3, 1926; Sihvonen u. Jussila, Acta Chemica Fennicae, B. 6. 1, 1933.
2. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Журн. физ. химии, 21, 5, 1947.
3. Б. Н. Кабанов, Диссертация, Институт физической химии АН СССР, 1943.
4. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 22, 1427, 1948.
5. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 23, 1095, 1949.
6. В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 366, 1950.

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ РАСПАД КАУЧУКА

Б. А. Догадкин и И. Г. Соболева

Известно, что свет ускоряет старение каучуков. Окислительные процессы, определяющие химические и связанные с ними структурные изменения каучука, интенсивнее протекают на свету. Однако свет не только интенсифицирует процесс окисления, но оказывает и самостоятельное действие на каучук. Б. А. Догадкин и Г. М. Панченков [1], облучая разбавленные растворы натурального каучука ртутной кварцевой лампой в условиях строгой изоляции от кислорода, наблюдали падение вязкости растворов при сохранении величины поверхностного натяжения. Полученные результаты рассматривались ими как указание на распад молекулярных цепей каучука по схеме:

$$(C_6H_5)_n + h\nu \rightarrow (C_6H_5)_{n-m} + (C_6H_5)_m.$$

В настоящее время, однако, совершенно очевидно, что падение вязкости нельзя однозначно рассматривать в качестве показателя уменьшения молекулярного веса. Изменения вязкости могут быть связаны не только с изменением величины частиц, но и с изменением их конфигурации и состава.

Настоящая работа ставила своей целью проследить за изменением величины частиц при облучении растворов каучука методом, не зависящим от конфигурации части, и, таким образом, попытаться подойти к выяснению механизма элементарных процессов, происходящих в молекулах каучука при поглощении ими световой энергии.

Это исследование казалось тем более необходимым, что к моменту его постановки появились работы Батемана [2], в которых было установлено, что при облучении ультрафиолетовым светом твердого натурального каучука в высоком вакууме при комнатной температуре происходит выделение летучих, главным образом водорода. Сам каучук переходит в нерастворимое состояние. Фактов, указывающих на фотохимический распад молекулярных цепей в твердом каучуке, Батеман не наблюдал.

Метод и объект исследования

В качестве объекта исследования был выбран натуральный каучук, который вследствие своих особенностей строения (регулярность, наличие двойных связей только в главной цепи) значительно менее склонен к образованию пространственных структур, приводящих к потере растворимости. Для исследования выделялся чистый углеводород каучука из раствора светлого крепа, предварительно обессмоленного. Очистка производилась двукратным осаждением метиловым спиртом, причем каждый раз выделялась средняя фракция. Основное количество кислородсодержащего продукта и белковых примесей оставалось в низкомолекулярной и высокомолекулярной фракциях.

Очистка производилась в среде чистого азота. Применяемые растворители дегазировались и насыщались чистым азотом; стекло перед заполнением нагревалось до 200° и охлаждалось в токе чистого азота. Облучение растворов каучука производилось в кварцевой колбе с пришлифованной пробкой, снабженной отводами с трехходовыми кранами для передавливания раствора и трубкой, доходящей до дна для отбора проб.

Источником ультрафиолетового света служила кварцевая ртутная лампа ПРК-4, помещенная на расстоянии 20 см от колбы. 74% излучения этой лампы составляют волны с длиной < 4000 Å.

Перед облучением производилась косвенная проверка отсутствия в растворе кислорода. Раствор каучука нагревался до 80° С в течение 10—12 час. и охлаждался под давлением чистого азота. Облучению подвергались растворы, вязкость которых изме-

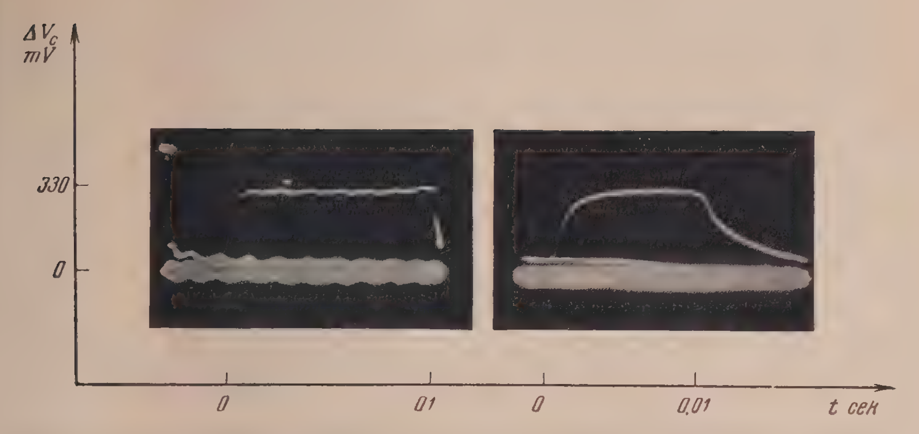


Рис. 15. Осциллограммы начального фотоэлектрохимического изменения потенциала Pb-электрода в 0,1 N NaOH. Исходное $V_н = +0{,}37$ V

Рис. 16. Осциллограммы начального фотоэлектрохимического изменения потенциала Pb-электрода в 0,1 N NaOH. Исходное $V_н = +0{,}67$ V



нялась в результате нагрева меньше чем на 2%. Постоянство вязкости служило надежным доказательством отсутствия кислорода, так как вязкость растворов натурального каучука чрезвычайно чувствительна к окислительным процессам и изменяется значительно раньше, чем присоединение кислорода может быть зафиксировано аналитически.

Измерения молекулярного веса каучука производились методом светорассеяния, описанным нами в другом месте [3]. Мы остановились на этом методе потому, что он позволяет произвести оценку величины молекул независимо от их формы, меняющейся в процессе облучения. Метод дает средневесовое значение молекулярного веса и пригоден для измерения больших молекулярных весов (выше 100 тысяч) в сравнительно разбавленных растворах (от 0,25 до 0,08%). Последнее является существенным для поставленной нами задачи изучения первичных процессов, происходящих в каучуке под влиянием света.

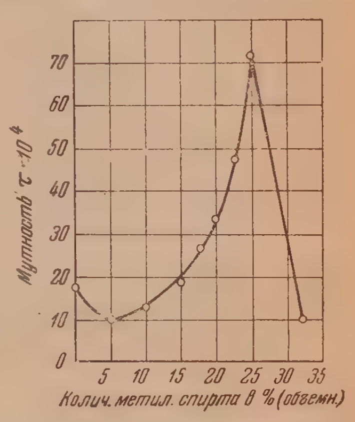


Рис. 1. Зависимость интенсивности светорассеяния раствора натурального каучука в толуоле от количества добавляемого метилового спирта

Определения молекулярного веса каучука по светорассеянию проводились в бинарном растворителе (толуол с 5% метилового спирта). Это было вызвано тем, что необходимая для определения разность показателей преломления растворителя и раствора обеспечивается только в галоидосодержащих растворителях; последние же не могли быть применены для исследования структурных изменений каучука под влиянием света вследствие их активного воздействия на этот процесс [4].

В общем случае результаты, получаемые при определении молекулярного веса в бинарном растворителе (тройная система), не могут быть рассчитаны на основе теории светорассеяния для простых бинарных систем. Влияние третьего компонента может не учитываться только в тех случаях, когда компоненты растворителя имеют равные показатели преломления. Показатели преломления толуола и метилового спирта сильно отличаются, и поэтому в данном случае следовало бы ожидать повышения мутности, хотя и незначительного, вследствие малого количества добавляемого спирта. Однако непосредственные измерения показали (рис. 1), что малые количества метилового спирта уменьшают интенсивность светорассеяния. Этот эффект может быть обусловлен большей свернутостью молекул в «плохом» растворителе, каким является смесь толуола и 5% метилового спирта.

С другой стороны, понижение мутности в этом случае может указывать на увеличение истинной растворимости в результате уменьшения межмолекулярных сил в молекулах каучука. Во всяком случае, указанный выше состав бинарной смеси был единственным из испробованных нами, в котором определение молекулярного веса каучука могло быть произведено с наибольшей достоверностью.

При исследовании действия ультрафиолетового света на растворы натурального каучука было поставлено 14 серий опытов: 10 серий в атмосфере чистого азота и 4 серии на воздухе. Облучению подвергались растворы чистого каучука (средняя фракция) в толуоле с концентрацией от 0,15 до 1,22%.

Структурные изменения, происходящие в каучуке под влиянием ультрафиолетового света, характеризовались по изменению вязкости и молекулярного веса. Давалась также качественная оценка полидисперсности растворов по изменению интенсивности светорассеяния при добавлении к раствору метилового спирта.

Изменение вязкости растворов и молекулярного веса каучука при облучении ультрафиолетовым светом

При освещении растворов натурального каучука в среде азота с первых же минут облучения наблюдается падение вязкости растворов (рис. 2). Скорость падения вязкости постепенно уменьшается, причем в разбавленных растворах (до 0,3%) падение вязкости в первых 180 мин. облучения изображается почти прямой линией.

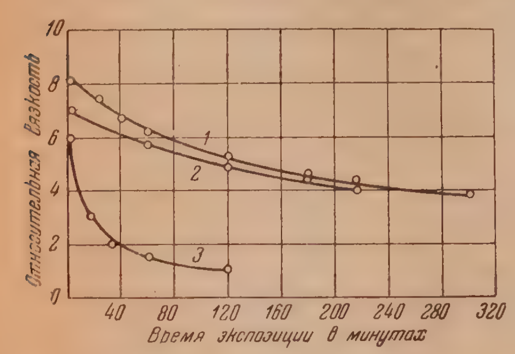


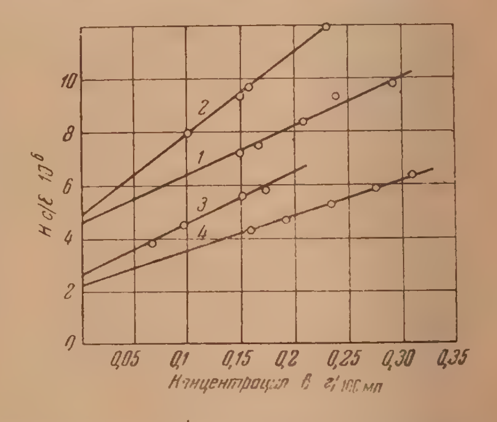
Рис. 2. Изменение вязкости растворов натурального каучука при облучении ртутной лампой. *1* — в азоте (концентрация — 0,43%), *2* — в азоте (концентрация 0,32%), *3* — на воздухе (концентрация — 0,28%)

Относительно большое уменьшение вязкости давали концентрированные растворы.

В присутствии кислорода освещение ультрафиолетовым светом вызывает значительно более резкое уменьшение вязкости. За 2 часа облучения вязкость растворов в исследуемой области концентраций практически становилась равной вязкости чистого растворителя. Соответственно и кривая на рис. 2 для опыта на воздухе имеет более крутой спад.

Непосредственной характеристикой структурных изменений, претерпеваемых каучуком, является изменение молекулярного веса. Средний молекулярный вес исходного очищенного каучука по методу светорассеяния лежал в пределе 200 000 — 213 000. После облучения в течение 3—5 час. молекулярный вес каучука изменялся в зависимости от концентрации облучаемого раствора. В разбавленных растворах наблюдалось уменьшение молекулярного веса. В растворах с концентрацией выше 0,35% молекулярный вес возрастал по сравнению с исходной величиной. Эти выводы основаны на данных рис. 3 и табл. 1.

Рис. 3. График для определения молекулярного веса по светорассеянию натурального каучука до и после облучения в азоте; *1* — каучук исходный, *2* — каучук после 3 час. облучения в растворе с концентрацией 0,32%, *3* — каучук после 3 час. облучения в растворе с концентрацией 1,22%, *4* — каучук после 5 час. облучения в растворе с концентрацией 1,22%



В присутствии кислорода средний молекулярный вес каучука при облучении растворов резко уменьшался (рис. 4). Следует отметить, что определение молекулярных весов каучука порядка 30 000—40 000 методом светорассеяния чрезвычайно затруднительно вследствие малой величины интенсивности рассеяния. В таких случаях молекулярный вес определялся не из концентрационной зависимости функции светорассеяния Hc/τ [3], а на основании определения τ [3] для одной концентрации и наклона пря-

мой $f(\tau, c)$. Однако вследствие весьма большой чувствительности наклона к изменению системы в этом случае можно говорить только о порядке величины. При облучении растворов, соприкасающихся с воздухом, в течение 2 и 3 часов получаются молекулярные веса соответственно 72 000 и 37 000.

Кинетика изменения вязкости и молекулярного веса в процессе облучения раствора с концентрацией 0,32% изображена на рис. 5.

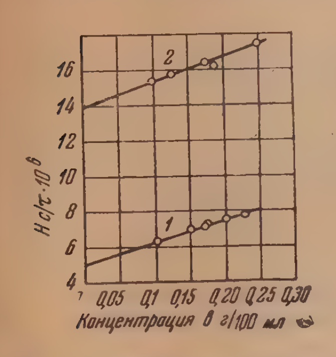


Рис. 4. График для определения молекулярного веса по светорассеянию натурального каучука до и после облучения на воздухе: 1 — каучук исходный, 2 — каучук после облучения, в растворе с концентрацией 0,28%

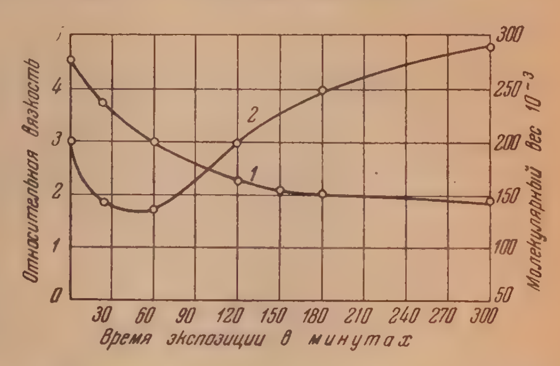


Рис. 5. Зависимость вязкости растворов и молекулярного веса натурального каучука от времени облучения; 1 — вязкость, 2 — молекулярный вес

Как видно, в начальный период облучения разбавленного раствора величина молекулярного веса уменьшается и начинает возрастать после 60 мин. облучения. С увеличением концентрации облучаемого раствора минимум передвигается в сторону более коротких времен облучения и делается менее заметным.

Вязкость за время облучения монотонно падает.

Изменение светорассеяния в бинарном растворителе

В том случае, когда одновременно происходит разрыв молекулярных цепей и их рекомбинация в более крупные образования, изменения среднего молекулярного веса не отражают во всей полноте протекающих процессов. Дополнительные сведения о характере структурных изменений мы попытались получить из данных по измерению светорассеяния при прибавлении к растворам осадителя — метилового спирта.

Кривая изменения интенсивности светорассеяния раствором каучука в зависимости от содержания в растворе метилового спирта показана на рис. 1. Характерными точками на этой кривой являются максимальная величина мутности и соответствующее этой величине количество метилового спирта (число осаждения). Как следует из зависимости растворимости от величины молекулярного веса, расширение набора размеров растворенных частиц уменьшает величину максимальной мутности, так как выделение твердой фазы в этом случае происходит в более широкой области при различных концентрациях метилового спирта. Этот максимум мутности передвигается в сторону меньших концентраций спирта при увеличении содержания больших частиц, и, наоборт, в сторону большего количества спирта при уменьшении размера частиц. Построенные таким образом кривые могут служить качественной характеристикой полидисперсности в том случае, если не изменяется химический состав полимера. При облучении на воздухе, когда происходит окислительная деструкция, в продук-

тах распада содержатся частицы, имеющие полярные кислородсодержащие группы. Вследствие этого максимум мутности не только передвигается в сторону больших количеств спирта, но и возрастает по величине.

Как видно из приведенного рис. 6, после облучения разбавленного раствора (0,11%) наблюдается сдвиг максимума в сторону больших концентраций спирта; в концентрированных растворах (1,29%) имеет место обратное явление.

Таблица 1

Молекулярный вес каучука после экспозиции растворов в ультрафиолетовом свете в среде азота

Продолжительность экспозиции в часах	Концентрация раствора каучука, %	Молекулярный вес $M \cdot 10^{-3}$.
0	—	213
3	0,16	175
3	0,32	223
5	0,32	208
5	0,35	370
3	0,43	358
2	0,46	400
3	1,22	425
5	1,22	400
2	0,28	72 *
3	0,15	37 *

* Экспозиция производилась на воздухе.

Обсуждение результатов

Абсорбция излучения кварцевой лампы повышает молекулярную энергию на 78—100 ккал/моль; эта энергия в состоянии вызвать диссоциацию С—С- и С—Н-связей. В случае молекулярных полиизопреновых цепей натурального каучука диссоциация облегчается понижением энергии связи у метиленовой группы, находящейся в α-положении к двойной связи. Соответствующие расчеты показывают, что для цепи:

$$
\begin{array}{ccccccccccccccccc}
 & & \overset{9}{CH_3} & & & & & & & & \overset{10}{CH_3} & & & & & & \\
 & & | & & & & & & & & | & & & & & & \\
— CH_2 & — & C & = & CH & — & CH_2 & — & CH_2 & — & C & = & CH & — & CH_2 & — \\
1 & & 2 & & 3 & & 4 & & 5 & & 6 & & 7 & & 8 & &
\end{array}
$$

энергия С—Н-связи для 1, 4, 9 и, соответственно, для 5, 8 и 10 атомов углерода уменьшена на 19 ккал/моль, т. е. составляет 78 ккал/моль. Стабилизация сопряжением радикала, возникающего при распаде С—С-связи между 4 и 5 атомами углерода, приводит к уменьшению энергии диссоциации этой связи до 25 ккал/моль.

Исходя из указанных соображений и отвлекаясь в известной степени от структурных особенностей, влияющих на интенсивность абсорбции и характер трансмиссии поглощенной энергии в молекуле, следует считать, что наиболее вероятными первичными реакциями, вызываемыми действием света, являются:

а) разрыв ординарной связи между двумя изопентеновыми группами (в положении 4—5) с образованием двух обрывков цепи, имеющих характер аллильного радикала

$$
R—CH_2—\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}=CH—CH_2—CH_2—\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH—CH_2R \quad 2RCH_2—\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH—CH_2—;
$$

б) раскрытие двойной связи с образованием бирадикала:

$$R-CH_2-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-R \rightarrow R-CH_2-\underset{|}{\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}}-\underset{|}{C}H-CH_2R;$$

в) отщепление водорода из метильной и метиленовых групп, находящихся в α-положении к двойной связи, с образованием радикала

$$R-CH_2-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-R \rightarrow R-CH_2-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}=CH-\overset{|}{C}H-R+H.$$

Последняя реакция была изучена Батеманом [2], который констатировал выделение водорода при облучении твердого каучука в высоком вакууме. Реакция раскрытия двойных связей в каучуке непосредственными

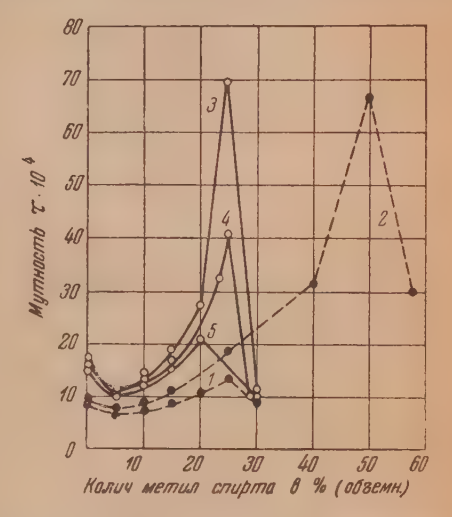


Рис. 6. Зависимость светорассеяния растворов каучука от содержания метилового спирта до и после облучения: *1* — 0,11% раствор до облучения, *2* — 0,11% раствор после облучения, *3* — 0,31% раствор до облучения, *4* — 0,31% раствор после облучения *, *5* — 0,31% раствор после облучения **

методами до сих пор не установлена, хотя возможность ее обсуждалась многократно при рассмотрении явления светостарения каучука и в особенности при объяснении процесса фотожелатинирования концентрированных растворов его.

Что касается первой реакции — распада молекулярных цепей, то, как уже указывалось, с этой точки зрения было рассмотрено действие ультрафиолетового света в работе В. А. Догадкина и Г. М. Панченкова [1]. Приведенные в настоящем исследовании наблюдения подтверждают наличие этого процесса. В самом деле, при облучении разбавленных растворов (до 0,35%) в первоначальной стадии облучения происходит уменьшение среднего молекулярного веса каучука (рис. 5).

Вместе с тем на кривой светорассеяния (рис. 6) наблюдается сдвиг порога осаждения в область более высоких концентраций метилового спирта, что также свидетельствует о появлении в растворе более мелких частиц, по сравнению с исходным необлученным каучуком. Эти два факта с несомненностью указывают на явление разрыва молекулярных цепей каучука, т. е. на протекание элементарного процесса:

$$R-CH_2-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}=CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2R \rightarrow 2R-CH_2-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-,$$

---

* Концентрация при облучении 0,43%.
** Концентрация при облучении 1,22%.

Дальнейшая судьба возникших обрывков молекулярных цепей — свободных радикалов — различна. Они могут или присоединить к себе атомы водорода, отщепляющиеся от каучука по механизму Батемана (I), или же сами присоединяются по месту двойной связи (II) или по месту отщепления водорода (III) к другой молекуле каучука:

$$R-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-\overset{|}{C}H_2+H\rightarrow R-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_3 \qquad (I)$$

$$R-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-\overset{|}{C}H_2+R-CH_2-\overset{\overset{CH_2}{|}}{C}=CH-CH_2-R\rightarrow \qquad (II)$$

$$\rightarrow R-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-\underset{\underset{\underset{R}{|}}{CH_2}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{|}{C}H-CH_2-R$$

$$R-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-\overset{|}{C}H_2+R-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-\overset{|}{C}H-R\rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-\overset{\overset{CH_2}{|}}{C}=CH-CH_2-CH-\underset{\underset{R}{|}}{CH}=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-R. \qquad (III)$$

В первом случае, как и в возможном случае реакции диспропорционирования, в системе будут возникать молекулы меньшего, по сравнению с исходными, размера. Во втором случае будут образовываться укрупненные, разветвленные молекулы. Совершенно очевидно, что первый процесс будет более выражен в разбавленных растворах, где вероятнее столкновение свободного радикала с подвижным водородом. Поэтому падение молекулярного веса наблюдается в разбавленных растворах. В концентрированных растворах более вероятна рекомбинация радикалов по схеме (II) и (III). В этом случае стадия падения молекулярного веса выражена слабо; наблюдается обратный процесс, могущий закончиться желатинированием системы.

Рассчитанный Батеманом [2] квантовый выход реакции фотохимического отщепления водорода из молекулярных цепей каучука составляет $4\cdot10^{-4}$. Точный расчет для исследованного нами процесса затруднен вследствие отсутствия данных по количественному соотношению двух возможных первичных актов: разрыва C—C-связи и разрыва C—H-связи. Приближенный расчет для случая облучения раствора концентрации 0,4%, когда через 3 часа молекулярный вес вырастает вдвое, дает квантовый выход в пределе от $4{,}2\cdot10^{-4}$ до $12{,}8\cdot10^{-4}$. Порядок этой величины позволяет сделать заключение об отсутствии цепного механизма в описанном нами процессе.

Выводы

1. Изучались структурные превращения натурального каучука под влиянием ультрафиолетового света (спектр кварцевой ртутной лампы) в бескислородных условиях.

2. Установлено, что при облучении растворов с концентрацией 0,3% при отсутствии кислорода происходит монотонное снижение вязкости, в то время как молекулярный вес, определенный методом светорассеяния в начальный период облучения (60 мин.), уменьшается, увеличиваясь при дальнейшем облучении.

3. При облучении разбавленных растворов конечная величина молекулярного веса оказывается меньше исходной, а при облучении растворов с концентрацией $>0{,}35\%$ становится больше первоначальной величины.

4. Измерение интенсивности светорассеяния (в присутствии осадителя) облученных в среде азота растворов каучука указывает на увеличение полидисперсности, причем в случае разбавленных растворов увеличивается содержание низкомолекулярной фракции, а в случае концентрированных — содержание высокомолекулярных фракций.

5. Указанные факты свидетельствуют о том, что ультрафиолетовый свет в отсутствие кислорода вызывает: а) разрыв С—С-связей с образованием обрывков цепей — свободных радикалов; б) отщепление атомов водорода. При вторичном процессе взаимодействия свободных радикалов с водородом образуются молекулы малого размера; при взаимодействии их друг с другом или с неизменными молекулами каучука образуются молекулы большого размера.

6. Приближенный расчет квантового выхода показывает, что световой распад молекулярных цепей каучука не является цепной реакцией.

7. При облучении растворов каучука на воздухе наблюдается резкое снижение вязкости и молекулярного веса, что свидетельствует о протекании в этом случае процесса окислительной деструкции.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 22.XII.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, Г. М. Панченков, Журн. общ. химии, 4, 1944.
2. L. Bateman, Pol. Sci., 2, 1, 1947.
3. Б. А. Догадкин, И. Г. Соболева, М. И. Архангельская, Коллоидн. журн., 11, 143, 1949.
4. H. Stevens, J. R. I. Trans., 16, 211, 1940.

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ СТИРОЛА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Е. А. Столяров и О. М. Тодес

Стирол неоднократно употреблялся различными исследователями для изучения процесса каталитического гидрирования, для изучения свойств катализаторов и их специфичности в работе [1—11]. Из этих работ наиболее обстоятельной является работа С. Ю. Еловича и Г. М. Жабровой [9].

Гидрирование этиленовой связи в стироле, которое возможно проводить при комнатной температуре и в жидкой фазе, представляет хороший объект для детального изучения процесса гидрирования.

Стирол (этиленбензол C_6H_5 $CHCH_2$, м. в.= 104,06, уд. в.= 0,907) по своей химической природе может присоединять водород как к этиленовой связи, так и к бензольному кольцу. Гидрирование ядра происходит с трудом и с меньшей скоростью, что отмечается почти всеми указанными выше авторами. Поэтому гидрирование стирола состоит из двух резко различающихся по скорости этапов. Гидрирование этиленовой связи стирола идет легко на многих катализаторах, в том числе на Pd, Pt, Ni, Cu и никеле, по Ренею, при комнатной температуре в жидкой фазе.

Нулевой порядок реакции по стиролу при гидрировании приводит к постоянству расхода водорода во времени процесса, т. е. к тому, что на графике расход водорода — время получается прямая линия (в особенности в начале реакции, — в дальнейшем могут наступать осложнения). В свое время этот факт наблюдали многие исследователи [10, 12—15], но ими не был сделан соответствующий вывод.

Отметим, что еще в 1932 г. Поланьи и Кремер [8], разбирая реакцию гидрирования стирола на Pd (на носителе), рассматривали ее как реакцию 1-го порядка, т. е. они механически переносили понятия гомогенной кинетики на условия гетерогенного процесса. Так как скорость реакции на поверхности зависит не только от концентрации на поверхности и истинной скорости реакции (химической), но и от транспорта к поверхности катализатора, то в зависимости от условий проведения процесса говорят о кинетической области кинетики или о диффузионной области кинетики [9,16—19]. Порядок реакции по органическому компоненту во всех областях кинетики будет оставаться нулевым, если, конечно, адсорбция этого компонента находится в области насыщения. Скорость же реакции при данной температуре в диффузионной области пропорциональна интенсивности размешивания, в кинетической — постоянна (при отнесении к единице веса или поверхности катализатора). Порядок реакции по водороду может быть различным, он может быть и нулевым, если в растворе концентрация водорода велика; но так как обычно растворимость водорода очень мала в тех жидкостях, которые применяются в качестве растворителей для реакции гидрирования, то эксперимент показывает зависимость скорости реакции от давления водорода, что соответствует первому порядку реакции по водороду [9] (наши данные [20]).

Сказанное выше о порядках реакции, зависимости скорости реакции от интенсивности размешивания подтверждается работами С. Ю. Еловича и Г. М. Жабровой [9], С. В. Лебедева [11], Ю. С. Залькинда [10] и др., а также и нашими данными, представленными в настоящей статье в таблицах и рисунках.

На рис. 1 и 2 приведены некоторые опыты по гидрированию стирола на различных катализаторах, показывающие нулевой порядок реакции по стиролу. Реакция проводилась, в основном, при 300 встряхиваниях в минуту. Это число встряхиваний обеспечивает проведение реакции (в наших условиях) в кинетической области.

Если нулевой порядок хорошо соблюдается во всех опытах, то скорости реакции для одного и того же катализатора могут разниться весьма сильно для разных образцов одного и того же катализатора. Так, для Pt-черни (в кинетической области) мы получили для одного образца скорость реакции $\left(\text{в } \frac{\text{см}^3 H_2}{\text{мин}\cdot\text{грамм}}\right)$ в среднем $K_0 = 400$, для другого образца $K_0 = 310$, хотя метод приготовления платиновой черни был одинаков в обоих случаях. Отметим, что в работе С. Ю. Еловича и Г. М. Жабровой [9] в ана-

логичных условиях имеем $K_0 = 975$, а у С. В. Лебедева (при 250 встряхиваниях в минуту) $K_0 = 250$ [16].

На рис. 3 показана зависимость скорости реакции от давления водорода (в кинетической области). Прямая пропорциональность между скоростью реакции и давлением водорода (т. е. концентрации водорода в рас-

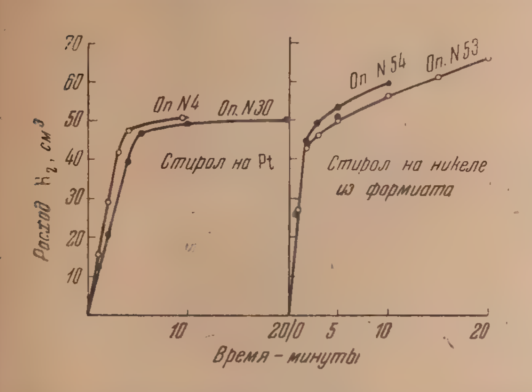


Рис. 1. Гидрирование стирола на Pt-черни и никеле из формиата. Зависимость расхода водорода от времени

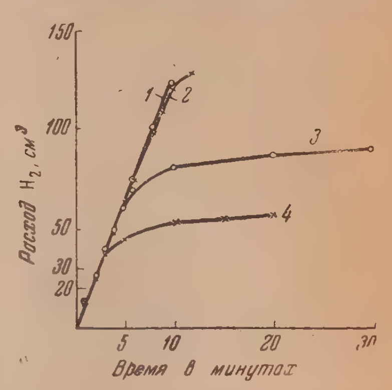


Рис. 2. Гидрирование стирола на никеле по Ренею

1 — оп. № 25; концентрация стирола 0,8 см³ в 10 см³ раствора, *2* — оп. № 20; концентрация стирола в 0,6 см³ раствора, *3* — оп. № 9; концентрация стирола 0,3 см³ в 10 см³ раствора; *4* — оп. № 1; концентрация стирола 0,2 см³ в 10 см³ раствора

творе) указывает на первый порядок реакции по водороду. При понижении давления водорода до 100 мм рт. ст. кривая приближается к оси абсцисс, что означает, что при меньшем давлении реакция уже почти не идет.

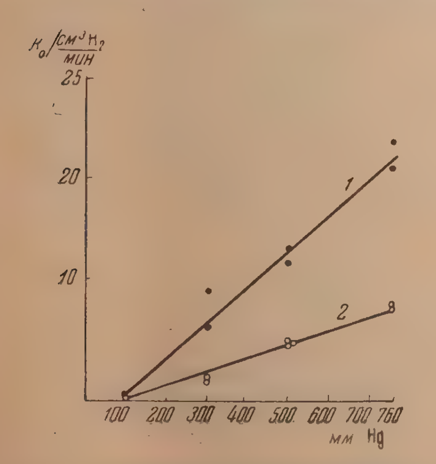


Рис. 3. Зависимость скорости гидрирования стирола на никеле Ренея от давления водорода

1 — один образец катализатора Ренея, *2* — другой образец катализатора Ренея

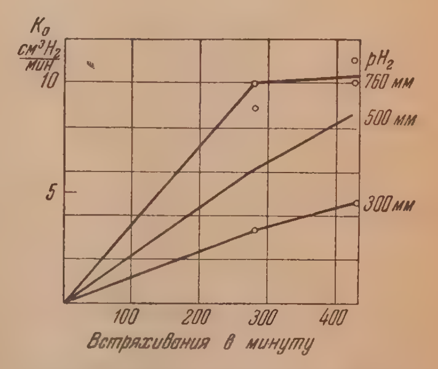


Рис. 4. Зависимость скорости гидрирования стирола на никеле Ренея от числа встряхиваний

На рис. 4 дана зависимость скорости гидрирования стирола при обычной температуре от интенсивности размешивания (числа встряхиваний). С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва [9] показали, что в диффузионной области

скорость реакции гидрирования стирола прямо пропорциональна интенсивности размешивания. В кинетической области кинетика реакции не зависит от перемешивания. Характер зависимости скорости реакции от числа встряхиваний на рис. 4 показывает, что примерно при 300 встряхиваниях в минуту мы достигали кинетической области.

Данные по зависимости скорости реакции от числа встряхиваний при пониженном давлении водорода показывают, что с понижением давления кинетическая область достигается при большем числе встряхивания, чем при нормальном давлении.

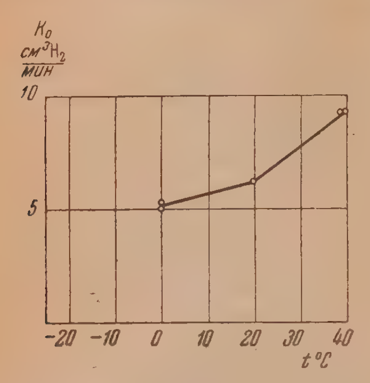


Рис. 5. Зависимость скорости гидрирования стирола на никеле Ренея от температуры

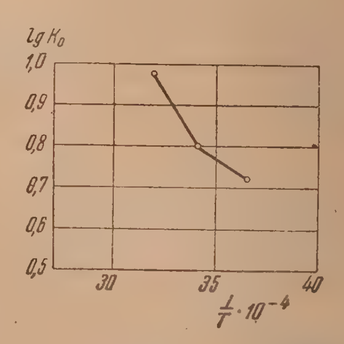


Рис. 6. Зависимость логарифма константы скорости гидрирования стирола на никеле по Ренею от обратной температуры

На рис. 5 и 6 приведены данные по температурной зависимости скорости реакции гидрирования стирола на никеле Ренея. Следует отметить неравномерность роста логарифма скорости реакции от обратной температуры. Это объясняется тем, что при различных температурах изменяются условия адсорбции; с понижением температуры адсорбция растет, вследствие чего изменяются условия протекания реакции, и благодаря этому температурный коэффициент реакции перестает быть постоянным.

Для более полной характеристики гидрирования стирола необходимо отметить еще следующее. В начале проведения реакции поверхность катализатора занята только молекулами стирола. Затем появляются гидрированные молекулы (этилбензол) и следует учитывать адсорбцию гидрированного стирола.

В процессе реакции должно установиться равновесие между адсорбцией негидрированного и гидрированного вещества. Это должно привести к некоторому снижению начальной скорости реакции. Вполне вероятно, что по этому изменению скорости реакции можно судить о доле поверхности катализатора, занятой гидрированными молекулами. Так, из некоторых наших экспериментов следовало, что адсорбированные гидрированные молекулы стирола занимают примерно 0,1—0,15 долю поверхности, первоначально занятой молекулами стирола.

Следует учитывать, что никель как катализатор отравляется растворенным кислородом.

В особенности это следует учитывать при рассмотрении порядка реакции, так как изменение активности катализатора может быть воспринято как отклонение от первоначального порядка реакции.

Изучение адсорбции стирола

В процессах гидрирования органических соединений адсорбция обычно невелика, изменение концентрации трудно или совсем не определяется

аналитически. (См. работу М. С. Платонова по адсорбции некоторых органических веществ на платине [21].)

Не так давно появилась работа Б. В. Дерягина [22], излагающая новый метод определения адсорбции из жидкостей по способу капиллярной пропитки; однако применение его для катализаторов, чувствительных к отравлению, затруднительно.

В настоящей работе мы предлагаем новый метод определения малых количеств веществ, адсорбированных поверхностью катализатора из жидкостей.

Идея нашего метода заключается в следующем.

Для определения адсорбции из жидкости при гидрировании мы предлагаем измерять количество второго компонента реакции гидрирования (т. е. водорода), которое должно быть затрачено на реакцию с адсорбированным поверхностью катализатора первым компонентом (например стиролом). Малые количества газа могут быть весьма точно определены при помощи газовых бюреток. Катализатор вносят в раствор, из которого растворенное вещество адсорбируется катализатором. После установления равновесия (встряхивание или размешивание 2—3 мин.) раствор сливают с катализатора (отфильтровывают). На катализаторе остается адсорбированное вещество, плюс часть раствора за счет капиллярных сил.

Часть раствора, оставшаяся на катализаторе, может быть смыта чистым растворителем, но во избежание десорбции промывка необязательна. Оставшееся на катализаторе количество раствора измеряется по разности между первоначальным объемом раствора и после фильтрования или декантации. После этого добавляют чистый растворитель в количестве, соответствующем обычному объему жидкости, в котором проводится реакция. Затем проводят каталитическую реакцию с тем количеством вещества, которое осталось на катализаторе и в остатке раствора. (Методика проведения реакции гидрирования в основном взята нами из опытов С. Ю. Еловича и Г. М. Жабровой [9].) На это пойдет некоторое количество водорода (определяемое с точностью до 0,1 см^3 и более). Обозначим это количество через z — общий расход водорода. Обозначим через x — количество H_2 в см^3, пошедшее на реакцию с адсорбированным веществом; y — количество раствора, оставшееся на катализаторе, в см^3; a — количество H_2, в см^3, эквивалентное всему гидрируемому веществу в начальном объеме раствора, взятом для определения адсорбции; n — объем исходного раствора в см^3.

Найдем, что

$$z = x + \frac{ay}{n} - \frac{xy}{n}, \qquad (1)$$

откуда

$$x = \frac{z - \frac{ay}{n}}{1 - \frac{y}{n}}. \qquad (2)$$

По этой формуле и можно найти количество водорода, пошедшее на гидрирование адсорбированного вещества, т. е. и само адсорбированное количество. Основным условием для количественных определений адсорбции из жидкости по этому методу должно быть, чтобы растворитель сам по себе не гидрировался на данном катализаторе.

Адсорбция же водорода катализатором и раствором может быть легко определена из контрольных опытов и введена в виде поправки в соответствующие расчеты.

Определив количественно адсорбцию и зная размеры молекул и поверхность катализатора, можно судить о том, какая доля поверхности катали-

затора занята адсорбированными молекулами. При помощи предлагаемого метода мы проделали ряд измерений адсорбции стирола на трех катализаторах.

В наших опытах наибольшая ошибка вызывалась недостаточной чистотой растворителей: тем, что они сами в небольшой степени гидрировались на применяемых нами катализаторах (например, бензол на платине гидрировался столь сильно, что вообще не мог быть применен в качестве растворителя при работе с Pt-чернью). Ошибка за счет гидрирования растворителя учитывалась нами путем проведения контрольных опытов гидрирования растворителя без стирола. Однако вследствие этого мы получили довольно большой разброс точек и среднее отклонение в найденных значениях адсорбции стирола в 15—18%.

За отсутствием каких-либо других данных по адсорбции из жидкостей при гидровании и из-за трудности проведения эксперимента, следует все же полученную точность считать удовлетворительной; полученные данные имеют значение для характеристики адсорбции стирола на различных катализаторах.

Таблица 1

Характеристика катализаторов *

Катализатор	Условия приготовления катализатора	Поверхность катализатора, определенная по азоту** ($м^2$)	Примечание
Платиновая чернь Образец № 1 Образец № 2	«Справочник по реактивам» Карякина, стр. 428 »	34,4 63,4	Кислород воздуха ослабляет активность катализатора только при длительном воздействии
Никель из формиата	Разложение формиата в токе азота при 270° С	86	Кислород воздуха полностью отравляет катализатор
Никель по Ренею	Сплав, содержащий 46% Ni и 52% Al, выщелачивается 1 час при 20° С при помощи 25% щелочи (в избытке) и 1 час при 100° С; затем промывается водой и этиловым спиртом до полного удаления щелочи	32,4	Кислород воздуха слабо действует на катализатор, покрытый спиртом или бензолом, сухой катализатор на воздухе самовозгорается и полностью теряет свою активность

* Размеры частиц катализаторов порядка 10^{-6}—10^{-7} см для всех образцов.
** Определена Н. Н. Касаткиным.

В табл. 1 приведена характеристика катализаторов, с которыми мы имели дело. Все эти катализаторы принадлежат к числу обычно применяемых для гидрирования. При приготовлении этих катализаторов главной трудностью было получение образцов с воспроизводимой активностью, что по отношению к формиатному никелю и никелю по Ренею нам вполне удалось.

В табл. 2 представлены все полученные данные по адсорбции и кинетике гидрирования стирола.

Обсуждение результатов

Рассмотрение опытных данных позволяет сделать следующие выводы.

а) Чем больше адсорбция, тем больше скорость реакции (см. Pt-чернь и Ni из формиата). Сравнение величин адсорбции и величин скорости реак-

Таблица 2

Сводная таблица

Катализатор	$t°$ C	Концентрация стирола см³ в 10 см³ раствора	Растворитель	Поверхность катализатора в м² на 1 г	Адсорбция стирола на 1 г катализатора в граммах	Константа скорости реакции гидрирования стирола $\frac{см^3 H_2}{мин. г}$	Примечание
Pt-чернь							
Обр. № 1	20	0,2	Уксусная кислота	34,4	0,611	415	Порядок реакции нулевой
Обр. № 1	20	0,2	»	34,4	0,011	7,5	Отравление SO_3''
Обр. № 2	20	0,2	»	63,4	0,775	315	
Формиатный Ni	20	0,2	Бензол	86,0	0,0484	30	Порядок нулевой
	20	0,4	»	86,0	0,0470		
Никель Ренея	20	0,2	Бензол	32,4	0,117	20	Порядок нулевой
	20	0,4	»	32,4	0,125		

ции для однородных по своей структуре катализаторов, как Pt-чернь, и формиатный никель показывает пропорциональность между скоростью реакции и адсорбцией: на Pt-черни адсорбция стирола 0,611; на Ni из формиата — 0,048; их отношение 12,8.

Скорость реакции гидрирования стирола: на Pt-черни 415; на Ni из формиата 30; их отношение 13,8.

Отношения величин адсорбции и скоростей гидрирования стирола на этих двух катализаторах весьма близки между собой.

Это указывает на то, что адсорбция стирола на этих катализаторах происходит одной и той же стороной молекулы.

Различие же в величине адсорбции стирола на Ni по Ренею и Ni из формиата, при примерно одинаковой скоости реакции, указывает на то, что на этих катализаторах молекулы стирола адсорбируются различными сторонами. Это может быть связано с тем, что никель по Ренею содержит алюминий, способствующий адсорбции молекулы стирола по плоскости бензольного кольца (а такой вид адсорбции не увеличивает скорости гидрирования этиленовой группы стирола).

б) Отравление поверхности катализатора резко снижает адсорбцию и скорость реакции. Между уменьшением адсорбции и уменьшением скорости реакции имеется пропорциональность.

Так, для активной Pt-черни адсорбция стирола 0,611; для отравленной Pt-черни адсорбция стирола 0,011; их отношение 60.

Скорость реакции для активной Pt-черни 415; скорость реакции для отравленной Pt-черни 7,5; их отношение 55.

в) Нет непосредственной связи между общей поверхностью контакта (определенной по азоту) и величиной адсорбции, а также скоростью реакции, что лишний раз подчеркивает значение так называемых активных центров каталитической поверхности.

г) Гидрирование в данных условиях только этиленовой связи указывает, что на данных контактах стирол адсорбируется преимущественно боковой стороной молекулы. Это хорошо подтверждается примером никеля Ренея, поверхность которого по азоту найдена равной 32,4 м². На

никеле Ренея адсорбируется 0,123 г стирола на 1 г. Если бы молекулы стирола адсорбировались большей плоскостью, то для адсорбции этого количества стирола потребовалась бы поверхность (считая поверхность молекулы стирола ~ 40 Å^2).

$$\frac{0{,}123 \cdot 40 \cdot 10^{-20} \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}}{104} \sim 285 \text{ м}^2,$$

т. е. поверхность гораздо бо́льшая, чем найденная по азоту для никеля Ренея.

д) Одинаковое значение величин адсорбции стирола для разных концентраций его в растворе показывает, что поверхность катализатора является насыщенной стиролом. Этим обуславливается нулевой порядок реакции по стиролу, и обратно, — нулевой порядок реакции указывает на адсорбционное насыщение.

е) Энергия активации гидрирования стирола на никеле Ренея в интервале 20—40°, определенная обычным способом, равна 3300 кал/моль. Эта величина близка к энергии активации гидрирования стирола на Pt, найденной С. Ю. Еловичем и Г. М. Жабровой [9] и равной 5000 ал/моль. Однако вид кривой на рис. 6 указывает на своеобразную температурную зависимость скорости гидрирования стирола, что связано с изменением адсорбции при изменении температуры. Поэтому определение энергии активации без учета изменения адсорбции должно давать заниженные значения кажущейся энергии активации.

ж) Обычно считается, что механизм реакции на поверхности контакта заключается во взаимодействии адсорбированных по соседству молекул стирола и водорода. Но вполне возможно допустить и «ударный» механизм этой реакции, когда сорбированные молекулы стирола реагируют с молекулами водорода из объема раствора.

В пользу «ударного» механизма можно привести следующие доводы:

I. Несмотря на насыщенность катализатора никеля Ренея водородом, скорость гидрирования на нем зависит от давления водорода, поэтому можно предположить, что водород, адсорбированный и абсорбированный никелем Ренея (в процессе получения его) в реакции не участвует.

II. Достижение кинетической области при понижении давления водорода требует интенсификации размешивания, что трудно объяснимо с точки зрения «поверхностного» механизма и просто объясняется с точки зрения «ударного механизма».

Выводы

1. В результате изучения кинетики гидрирования стирола на трех катализаторах в кинетической и диффузионной областях кинетики установлено, что нулевой порядок реакции обуславливается насыщенной адсорбцией стирола.

2. Разработан метод определения адсорбции из жидкостей, представляющий интерес для изучения адсорбции в каталитических реакциях.

3. Проведены измерения адсорбции стирола на трех катализаторах и получены данные, подтверждающие, что в условиях опытов по гидрированию адсорбция стирола является насыщенной.

4. На основании изучения кинетики гидрирования стирола и адсорбции его на трех катализаторах установлено, что в случае одинакового расположения адсорбированных молекул на адсорбенте скорость реакции пропорциональна адсорбции.

5. Определение энергии активации обычным методом дает заниженные значения, так как при этом не учитываются изменения в адсорбции, происшедшие при изменении температуры.

Поступила
3.I.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Sabatier et J. B. Senderens, C. R., **132**, 1254, 1901.
2. P. Sabatier et M. Murat, Ann. Chim., (9), **4**, 225, 1915.
3. P. Sabatier et M. Murat, C. R., 156, 184, 1913.
4. W. Borsche u. G. Heimburger, B. 48, 452, 1915.
5. R. Willstätter u. V. L. King, B. 46, 547, 1913.
6. G. Dupont, Bull. Soc. Chim., (5), **3**, 1021, 1936.
7. M. Godchot, G. Cauquil., C. R., 206, 88, 1938.
8. E. Cremer u. M. Polanyi, Z. phys. Chem. **19**, (8), 443, 1932.
9. С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Журн. физ. химии, 19, 239, 1945.
10. Ю. С. Залькинд, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, 52, 191, 1290.
11. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский и А. О. Якубович, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, **56**, 265, 1925.
12. G. Vavon, C. R., **152**, 1675, 1911.
13. R. Willstätter, B., **45**, 1471, 1912.
14. С. В. Лебедев, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, 48, 1002, 1916.
15. E. F. Armstrong, Proc. Roy. Soc. (L), **96**, 137, 1919.
16. Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. химии, **96**, 137, 1939.
17. Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии, 13, 163, 1939.
18. В. Г. Левич, Журн. физ. химии, **22**, 575, 1948.
19. С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Теория гидрогенизационного процесса, 1948.
20. Сборник «Вопросы гидрогенизации жиров», 1948, стр. 54, 55.
21. М. С. Платонов, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, **61**, 1055, 1929.
22. Б. В. Дерягин, Коллоидн. журн., 8, 27, 1946.

О СТРУКТУРЕ УГЛЕРОДА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА ЖЕЛЕЗНОМ КОНТАКТЕ

Л. В. Радушкевич и В. М Лукьянович

Данная работа возникла в связи с электронно-микроскопическим изучением структуры различных адсорбентов, главным образом активных углей, графита и т. п. При исследовании препаратов углерода мы обратили внимание на сажу, получающуюся при разложении окиси углерода на железном контакте при температуре около 600° С. Так как сажа из окиси углерода изучалась адсорбционными методами и для нее была определена удельная поверхность по изотерме адсорбции, то представлялось интересным проверить эти результаты путем непосредственного измерения размеров частиц. Но уже первые наблюдения, сделанные нами [1], показали, что образующийся из CO углерод имеет весьма своеобразную структуру, до настоящего времени никем не описанную, и поэтому, естественно, наше внимание было перенесено на систематическое изучение этой структуры, а также на условия ее образования.

Процессы разложения окиси углерода на металлических контактах и свойства продуктов реакции детально изучались в работах Фишера с сотрудниками, Гофмана и других авторов [2]. Наиболее важными, с нашей точки зрения, результатами этих работ, преимущественно работ Гофмана, являются следующие данные:

1) Углерод на железе образуется в интервале температур от 400 до 700°С.

2) Качество железа почти безразлично для реакции разложения CO, однако железо, восстановленное водородом, предпочтительнее.

3) Кроме железа для реакции пригодны также кобальт и никель.

4) Примеси к окиси углерода в виде сернистых соединений отравляют процесс; последний может быть совсем прекращен действием загрязнений газа.

5) В процессе разложения CO железо сильно измельчается и в конце реакции оно невидимо и равномерно распределено в массе полученного продукта.

6) Железо находится в продукте отчасти в виде карбида и частично в виде окисей. Содержание железа в полученной саже составляет от 4 до 6%.

7) Железо из продукта реакции удаляется с трудом. Например, обработкой разбавленной соляной кислотой не удается достигнуть полного удаления. Лишь продолжительное четырехкратное кипячение в 10% азотной кислоте приводит, повидимому, к цели, причем в результате этой операции до 10% углерода также удаляется из продукта.

8) Рентгеновский анализ позволяет обнаружить в саже кристаллы графита и величина их лежит близко к 75—100 Å, если получение сажи производилось при температуре от 400 до 700°С.

9) Отдельные кристаллы углерода растут из первоначально образовавшегося и затем распавшегося карбида железа.

Тщательно воспроизведя условия образования сажи из CO, мы могли непосредственно убедиться в справедливости большинства этих выводов.

Экспериментальный метод получения сажи

Для получения сажи применялась трубчатая электрическая печь с расположенной внутри нее горизонтальной кварцевой трубкой диаметром около 2 см и длиной примерно 60 см. Перед опытом трубка загружалась порошкообразным железом, восстановленным водородом. Железо располагалось в трубке в виде узкой дорожки. Большинство опытов производилось при температуре 600°С, но были проделаны опыты также при 400 и 500°С.

Через нагретую печь пропускалась окись углерода, получаемая путем продувания очищенного и высушенного углекислого газа над раскаленным березовым активным углем. Этот способ давал нам возможность легко получать достаточно чистую окись углерода. Применение CO, полученной разложением муравьиной кислоты, ослож-

няется необходимостью тщательной очистки газа от различных примесей, которые обычно присутствуют в кислотах муравьиной и серной. Для дополнительных опытов мы получали сажу на железных и стальных пластинках, помещаемых в той же реакционной трубке, и, наконец, на отдельных крупинках железа, нанесенных на края объектодержателя электронного микроскопа.

В опытах с насыпанным в трубку порошкообразным железом, за несколько часов вся трубка как бы зарастала сажей. Полученная сажа была весьма рыхлой и жирной наощупь и имела вид пушистых легких комков интенсивно черного цвета. При растирании на бумаге или в ступке сразу же получался характерный металлический блеск графита. Такое состояние продукта чрезвычайно облегчало приготовление из него объектов для изучения в электронном микроскопе.

Подготовка объекта и условия наблюдения

Препараты сажи готовились разными методами. По мере развития исследования возникала потребность в изменении метода подготовки объекта наблюдения для того, чтобы выявить наилучшим образом особенности структуры и получить правильные представления о строении частиц. Впрочем, вид объекта не очень сильно менялся с изменением метода приготовления. Нами применялись следующие способы приготовления объекта.

1) Сажа слабо растиралась в ступке с водой или бензолом, и капля полученной суспензии после соответствующего разведения наносилась на пленку объектодержателя (бленды). Во всех случаях применялись платиновые бленды с одиночным отверстием диаметром от 0,05 до 0,15 мм.

2) Препарат диспергировался в ксилоле при помощи ультразвука и затем переносился обычным путем на пленку бленды.

3) Материал растирался в пленкообразующем растворе до высыхания последнего, после чего растворитель добавлялся заново и растирание повторялось. Неоднократное повторение этой операции позволяло получить сильно диспергированный объект. В заключение масса разбавлялась большим количеством растворителя и получались пленки как обычно.

4) Материал растирался в пленкообразующем растворе в течение короткого промежутка времени, пока раствор еще оставался жидким, и капля полученной суспензии наносилась на поверхность чистой воды в кристаллизаторе. Приготовленная таким путем пленка вместе с затертым в ней объектом переносилась на бленду обычным способом.

5) На краях отверстия бленды без пленки осаждали крупинки железа из приготовленной заранее суспензии. Затем эти бленды помещались в электрическую печь, и над ними пропускался ток CO при температуре 600° C. Таким образом на частицах железа выращивались кристаллы продуктов реакции, которые затем рассматривались в электронном микроскопе.

6) Производилось частичное разрушение сажевых частиц при помощи химических методов, которые будут описаны ниже. В результате получались водные суспензии, содержавшие разрушенные частицы, и препараты готовились нанесением капли суспензии на пленку бленды. Для повышения контрастности изображения в этом случае применялось подтенение объектов золотом перед их изучением в электронном микроскопе.

Большинство снимков сделано при электронно-микроскопическом увеличении от 8000 до 15 000. Снимки подвергались фотоувеличению в 2—3 раза при сохранении разрешающей силы. Таким образом, итоговое увеличение составляло около 30—50 тыс. раз. На многих снимках достигнута разрешающая способность 50—60 Å. Напряжение на катоде составляло 60 kV, сила тока была равна 0,03 mA.

Фотосъемка производилась на пластинках отечественного производства чувствительностью (по световым лучам) 60 x. Всего было сделано свыше 200 снимков.

Наблюдения показали, что объект достаточно стоек к электронным лучам. Как правило, за 10—15 мин. наблюдения не замечается никакого изменения вида объекта, в том числе его утолщения, описанного многими авторами [3] для ряда других объектов. Только в специально поставленных

опытах (см. ниже), когда экспозиция при облучении и эмиссионный ток были специально повышены, наблюдались значительные изменения объекта.

Результаты и их обсуждение

Как показали наши наблюдения, сажа из окиси углерода состоит из частиц весьма своеобразной формы, причем индивидуализация их не представляет больших затруднений при рассматривании полученных снимков.

Наилучшее представление о внешней форме отдельных частиц сажи из CO дают снимки (рис. 1 и 2), где имеются скопления частичек, полученных при затирании объекта в пленку. Анализ многих подобных скоплений приводит к заключению, что большинство частиц имеет характерную червеобразную форму. Хотя, на первый взгляд, форма отдельных частиц кажется весьма различной и случайной, все же при повторных опытах она систематически появляется на снимках. Это обстоятельство облегчает классификацию частиц по внешним признакам. Что касается размеров червеобразных частиц, то можно отметить большое разнообразие длины и ширины. Так, на рис. 1 в левой верхней части видны наиболее тонкие частицы диаметром около 0,03 μ, справа внизу мы замечаем частицы, диаметры которых достигают 0,2—0,3 μ; на некоторых снимках встречаются частицы диаметром до 0,5 μ. Длина отдельной частицы во многих случаях превышает 1 μ и нередко доходит до 5—7 μ. Следует отметить постоянство диаметра по всей длине большинства частиц.

Для того чтобы лучше рассмотреть форму и строение индивидуальных частиц и отметить характерные их особенности, были получены препараты из суспензий, где частицы в большей степени сохраняют свое естественное положение, обычно нарушаемое в процессе затирания в пленку. Таким путем удалось неожиданно открыть весьма причудливые формы, вроде тех, которые показаны на рис. 3. Здесь мы видим сложные клубки, длинные, слабо изогнутые червеобразные отростки, выходящие из внешне аморфного материала, и, наконец, сплетенные в жгуты длинные частицы. Разрешающей силы микроскопа было достаточно, чтобы обнаружить значительную неоднородность отдельных частиц. Особенно заметно отличие концов большинства частиц от остальной массы. На концах частиц всегда имеется почти черная, как бы посторонняя масса (например, рис. 1, в особенности рис. 11). Естественно допустить, что последняя представляет собой крупинку железа или карбида железа, вросшую в углеродистую частицу. Как было отмечено выше, исследователи сажи из CO находили в массе полученной сажи примеси карбидов. Поэтому мы для удаления этих включений в большинстве случаев обрабатывали сажу раствором соляной кислоты и изучали отмытые препараты. На рис. 4 показан вид частиц после отмывки карбидов. Легко заметить, что черные включения исчезли, но на их месте появились воронкообразные углубления.

Дальнейший анализ структуры позволил установить, что в препарате встречаются частицы, обладающие поперечной штриховатостью, причем штрихи расположены почти точно перпендикулярно оси частицы (рис. 5). Это обстоятельство наводит на мысль о расположении по длине частиц тонких графитовых кристаллов, сложенных основаниями в пачки, подобно тому как это известно, например, для поликристаллов олова. Эта гипотеза подкрепляется также тем соображением, что по виду частиц никак нельзя допустить, чтобы эти частицы являлись монокристаллами. Скорее надо считать, что они имеют сложное строение, во всяком случае поликристаллическое. На это указывают и данные рентгеновского анализа. Заметим, что частицы с отчетливо выраженной поперечной штриховатостью встречаются сравнительно редко; длина их обычно не превышает 1—2 μ, поперечные же размеры, как правило, различны по длине отдельной частицы.

Основную массу материала составляют частицы иного типа. Некоторые из них приведены на рис. 4, где представлены образцы после удаления кар-

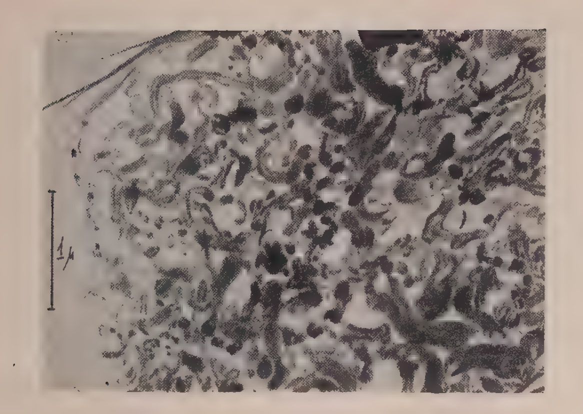


Рис. 1

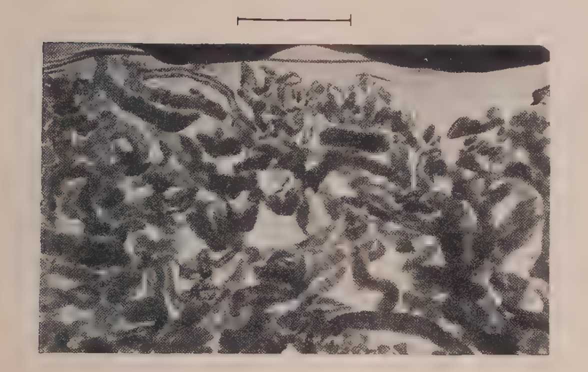


Рис. 2

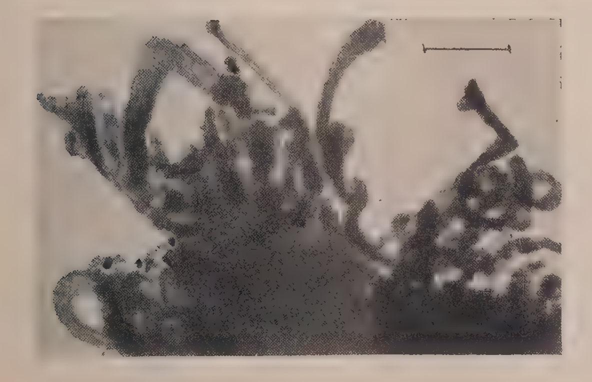


Рис. 3



Рис. 4



Рис. 5
× 20.000

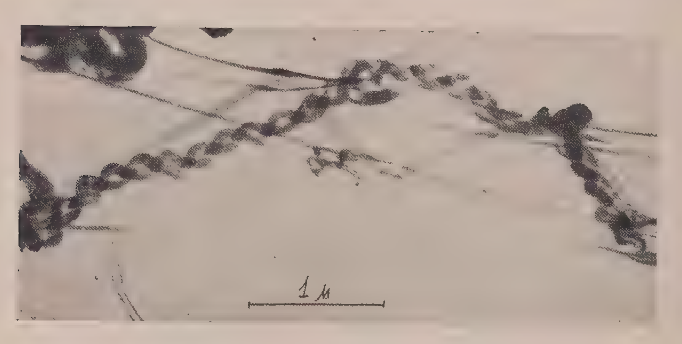


Рис. 6



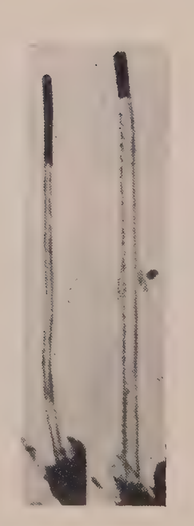


Рис. 7
× 20.000



Рис. 8

бидов. Эти частицы имеют постоянную ширину по всей длине, причем последняя достигает нескольких микрон. Такие частицы отличаются двумя особенностями: наличием светлой полосы, проходящей обычно по всей длине частицы и напоминающей тонкий канал, и своеобразными углублениями на концах, о чем уже говорилось выше.

Детальное описание формы различных частиц полученной нами сажи из окиси углерода не представляло бы практически никакого интереса, если бы мы не пытались связать наблюдаемые формы с их происхождением. Ясно, что сложная форма частиц не могла появиться в результате препарирования или за счет воздействия электронов и вакуума на сажу, так как простейшие наблюдения показывают на отсутствие изменения объекта с изменением метода препарирования и при воздействии электронных лучей. Естественно допустить, что сложная форма частиц является отражением сложности процесса образования и роста их в реакционном пространстве, когда происходила реакция разложения окиси углерода на железном контакте.

Это допущение и было нами положено в основу дальнейшего изучения структуры сажи из CO; в конкретном виде наша гипотеза может быть выражена в следующих двух положениях:

1) Сложная форма частиц связана с пространственно-временным механизмом образования и роста частиц. Разнообразие структуры вызывается тем, что в разных местах реакционного пространства процесс протекает по-разному во времени.

2) Появление сложных форм частиц обусловлено действием совместно протекающих процессов образования зародышей, их роста и взаимодействия растущих частиц в процессе, близком к процессу коагуляции. Частица не вырастает в результате единичного процесса образования, а является продуктом вторичных процессов, имеющих сложный и различный механизм.

На основе этих представлений и опытных данных можно дать пока в общих чертах описание всего процесса образования и роста частиц сажи из CO.

В начальной стадии протекает химическая реакция взаимодействия CO с железом, идущая на активных местах контакта и характеризующаяся некоторой энергией активации. В результате этой топохимической реакции образуются соединения типа карбидов железа, хотя не исключено, что реакция сопровождается также выделением карбонила железа. Продуктом реакции, детали которой пока неизвестны, является тонкий нитевидный или игольчатый кристалл, своим основанием расположенный на крупинке железа, из которой он вырос, и имеющий на конце избыток железа, перенесенного вперед в процессе роста. На свежеобразованной поверхности зародыша протекает каталитическая реакция разложения CO, приводящая к образованию кристаллов графита на поверхности начального зародыша. Повидимому, вся поверхность зародыша является активной для образования кристаллов углерода, в том числе и конец его, содержащий часть железа. С течением времени весь начальный кристалл как бы зарастает графитом. Скорость начальных процессов определяется скоростью собственно химической реакции — это область молекулярной кинетики.

Растущая поликристаллическая частица, находящаяся в потоке газа и при высокой температуре, подвергается сложным механическим деформациям, обусловленным интенсивным тепловым движением частицы и давлением текущего мимо газа, а также благодаря механическому взаимодействию с другими частицами.

Эти факторы имеют большое значение, так как частица закреплена одним концом и имеет ничтожные размеры. Механические деформации сводятся главным образом к изгибанию частицы, причем, так как частицы обладают, повидимому, некоторой пластичностью, они остаются изогнутыми. При изгибах отдельные части кристалла приходят в соприкоснове-

ние между собой, и вследствие значительных сил сцепления в точках контакта длинная частица может принять форму клубка. Значительную роль в деформации играет течение газа по реакционной трубе. В областях пониженной скорости газового потока деформация частиц меньше, и они остаются мало изогнутыми. Если два первичных зародыша образовались на отдельных, весьма близко расположенных активных центрах катализатора, то при деформациях оба зародыша могут взаимно закручиваться. Рост частицы происходит одновременно с ее деформацией, вследствие чего окончательно выросшая частица имеет мало сходства с первичным кристаллом. Таким путем можно подойти к объяснению происхождения закрученных частиц, показанных на рис. 6.

Гипотетический механизм образования и роста частиц сажи из окиси углерода, описанный выше, не является, конечно, точным во всех деталях и может в частностях оказаться даже не вполне верным, далеко не исчерпывающим всех подробностей процесса. Однако необходимо заметить, что мы пришли к нашим выводам о ходе процесса на основании совокупности многочисленных наблюдений частиц в электронном микроскопе. Вариация условий опыта и дополнительные исследования в основных чертах подтверждают изложенные здесь представления, и последние могут поэтому иметь известный интерес для изучения вопросов образования новой фазы.

Для более детального изучения процесса нами были сделаны попытки выращивания частиц на отдельных крупинках железа на объектодержателе (бленде) электронного микроскопа. При этом на края бленды наносились мельчайшие частицы порошкообразного железа, после чего бленда помещалась в печь, и при температуре 600° С пропускался ток окиси углерода. Спустя некоторое время бленда вынималась и рассматривалась в электронном микроскопе. В ряде случаев на краях образовывалось большое число нитевидных частиц, сидящих на крупинках железа. Эти частицы были весьма разнообразны по длине и отличались по толщине, но обладали явным сходством друг с другом, состоящим в том, что на концах всех частиц имеются правильные по форме темные включения и сами частицы почти прозрачны для электронов, хотя и не вполне однородны по строению (на многих частицах видны мелкие точки). Создается впечатление, что внутри частицы проходит канал и что сама частица является пустотелой. Вполне возможно, что электронно-оптические эффекты играют здесь существенную роль, искажая вид частицы. Все же кажется естественным принять выращенные на бленде кристаллы за первичные частицы, о которых говорилось выше. На рис. 7 показаны образцы снимков подобного рода.

Однако необходимо подчеркнуть, что в большинстве случаев мы обнаруживали на бленде нормальные сажевые частицы, как показано на рис. 11. Повидимому, первичные нитевидные частицы развивались и сохранялись в тех случаях, когда присутствовавшие в газовой фазе в неконтролируемых количествах загрязнения (возможно, сернистые соединения) отравляли вторичный процесс выделения углерода и роста кристаллов графита.

Было весьма заманчиво проследить за дальнейшим ростом частиц. С этой целью объектодержатель с выращенными частицами после фотографирования вновь помещался в печь и выдерживался в течение $^1/_2$ — 1 часа в атмосфере CO при 600° С, после чего препарат снова просматривался в электронном микроскопе. Однако обнаружить дальнейший рост таким образом не удалось, т. е. каких-либо изменений выросшей частицы не было замечено. Этот результат, вероятно, связан с отравлением активной поверхности зародышевой частицы в электронном микроскопе за счет крекинга остаточных паров в вакууме (например, паров смазки и т. п.).

По условиям эксперимента не представлялось возможным исследовать химический состав первичных агрегатов, выросших на бленде. Мы вынуждены были ограничиться качественными наблюдениями за изменением строения частиц при действии высокой температуры в окислительной среде. Первичные частицы должны полностью сгореть в таких условиях, если эти

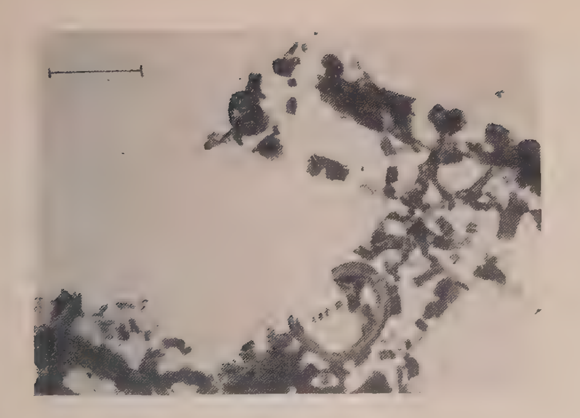


Рис. 9

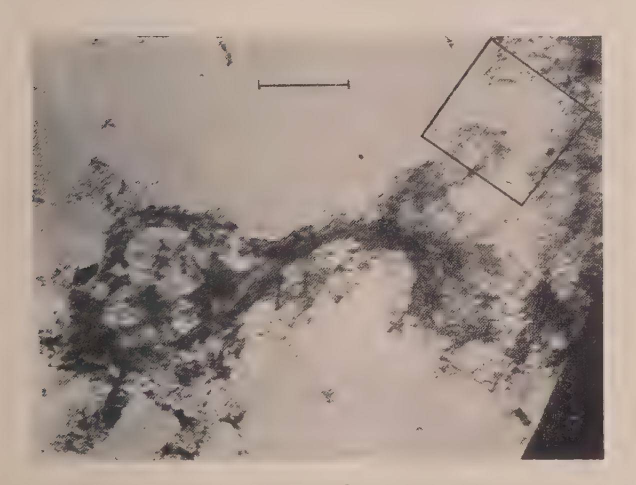


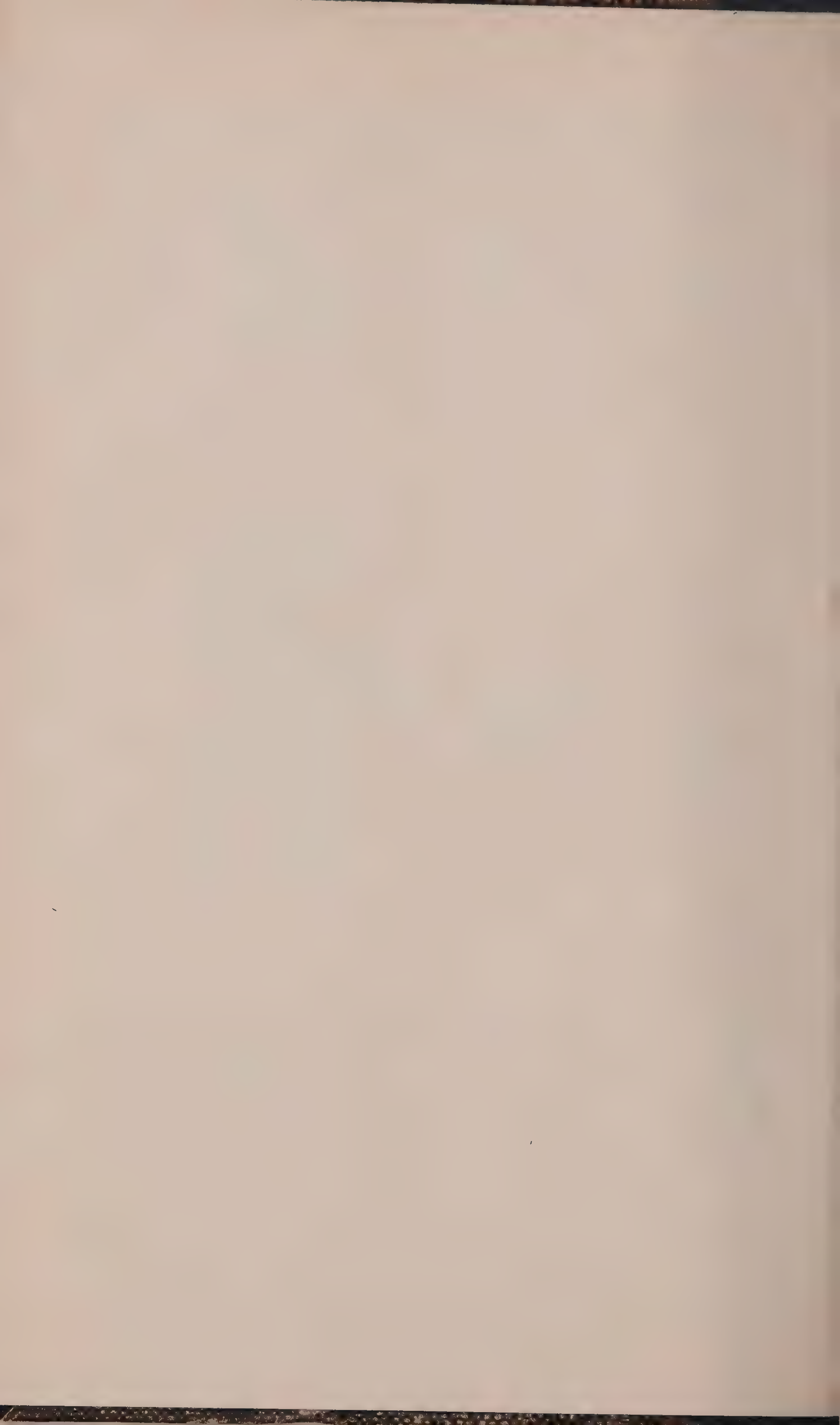
Рис. 10



Рис. 11
×20.000



Рис. 12
×20.000



частицы состоят из кристаллов углерода, и должны сохраняться и лишь менять свою форму, если они представляют собой какие-либо стойкие соединения железа. Для решения вопроса мы прокаливали бленды с первичными частицами в токе воздуха при 800° С в течение одного часа. При последующем просмотре выяснилось, что частицы сохранились на бленде, но весьма существенно изменили свою форму. Этим доказано, что первичные частицы не представляют собой углерода, а действительно являются частицами соединений железа. На рис. 8 показан вид частиц после прокаливания. Здесь заметны правильные кристаллы, на которые распались первичные частицы в процессе рекристаллизации при действии высокой температуры. Аналогичные результаты были нами получены при продолжительном облучении электронами первичных частиц, выросших на объектодержателе.

Вторичные червеобразные частицы содержат большое количество графита, как было показано рядом авторов, упомянутых ранее. Анализ состава и строения этих частиц также привел нас к выводу о правильности сделанных нами допущений о ходе процесса образования сажи. Рентгенографические исследования Г. В. Сухова, проведенные им по нашей просьбе, показали, что сажа из CO, полученная нами при 600° С, состоит из кристаллов графита размером около 100 Å. Этот результат находится в хорошем согласии с данными других исследований. Геометрические размеры червеобразных частиц сажи по наблюдениям в электронном мискроскопе значительно превосходят размеры кристаллов, найденные рентгеновским методом. Поперечные размеры частицы примерно на порядок больше ширины кристаллов графита. Следовательно, каждая частица состоит из многих графитовых кристаллов. Ориентация последних в частице может быть изучена путем диспергирования отдельных частиц сажи химическими методами.

При действии на графитовые тела сильных окислителей в жидкой среде происходит проникание атомов кислорода между слоями графитовой решетки, раздвигание их и образование так называемой окиси графита [4]. При известных условиях можно добиться разделения кристаллов графита на отдельные слои. Для получения этого эффекта мы обрабатывали сажу смесью серной и азотной кислот при постепенном добавлении $KClO_3$. Через несколько часов полученная масса переводилась в сосуд с водой и тщательно отмывалась от солей. Таким способом получались суспензии, содержавшие в известной степени разрушенные частицы сажи. Препараты готовились нанесением капли суспензии на пленку бленды. Окисление проводилось в две стадии. После первой обработки смесью серной и азотной кислот при добавлении $KClO_3$ сажа отмывалась от солей, высушивалась в эксикаторе над пятиокисью фосфора и вторично подвергалась такому же окислению. В результате высокого диспергирования после второго окисления получалась система, близкая к коллоидному раствору, поэтому отмывание окисленной сажи от примесей производилось путем диализа.

На рис. 9 показан вид частиц сажи после первого окисления, и даже при беглом просмотре можно легко обнаружить распадение червеобразных частиц на отдельные членики, часто правильной прямоугольной формы. Эти звенья состоят, в свою очередь, из более мелких кристаллов графита. Среди отдельных кусочков иногда видны полупрозрачные, повидимому, более тонкие пластинки, очевидно тонкие кристаллы графита. Разделение длинной частицы происходит в поперечном направлении, как можно видеть на подобных снимках. В некоторых местах заметны как бы тонкие нити, соединяющие графитовые кристаллы. Результат вторичного окисления представлен на рис. 10. Здесь диспергирование столь значительно, что уже не удается рассмотреть отдельных кристаллов графита, так как их размеры лежат на пределе разрешающей силы микроскопа. На рис. 10 одно из таких мест выделено рамкой. В этих условиях достигается почти полное

разделение червеобразных частиц на элементы структуры, т.е. мельчайшие кристаллы графита. Следует добавить, что в процессе окисления сажи часть углерода окисляется до CO_2, в связи с чем кристаллы графита могут несколько уменьшаться в размерах.

Опыты по термическому воздействию на первичные частицы и по окислению вторичных частиц в основном подтверждают набросанную выше схему образования и роста частиц сажи из CO. Тем не менее в ходе этих процессов остается еще много неясного, и мы ограничиваемся пока описанием полученных результатов.

Наиболее трудным представляется объяснение деталей строения выросших червеобразных частиц, а также истолкование происхождения переплетенных двойных частиц, показанных на рис. 6. Строение отдельной червеобразной частицы, как можно видеть на электронно-микроскопических снимках, является достаточно определенным и не случайным и тем не менее их структура вызывает недоумение. Червеобразная частица имеет окончание или головку. Характер этих окончаний у разных частиц несколько различен. Повидимому, частицы, подобные показанным на рис. 11, встречаются наиболее часто. На концах этих частиц заметно включение плотной массы правильной формы. После отмывки соляной кислотой на месте этого включения остается воронкообразное углубление, как было показано на рис. 4. Большинство таких частиц имеет тонкий светлый канал, проходящий вдоль всей частицы. Более широкие частицы снабжены клешнеобразными окончаниями, причем между двумя «отростками» клешней темные включения отсутствуют, как можно видеть на снимках не отмытых кислотой частиц (рис. 12). Заметим, что и первичные частицы также имеют темные окончания правильной формы. Возможно, что разные частицы представляют собой последовательные этапы развития окончательной структуры. Если ввести это предположение, то ход роста частиц может быть изображен следующей схемой. На первичных частицах, как было показано ранее, растут кристаллы графита, причем карбидные окончания видоизменяются, часть карбида расходуется на образование графита. Частицы с темными карбидными концами являются промежуточными. Они перерастают в более широкие частицы, в которых израсходован весь карбид и на конце появляются клешнеобразные отростки. На этом заканчивается полная цепь превращений. Впрочем, не исключено, что данная схема не является единственной и наряду с процессом, подобным описанному, в реакционной трубке протекают и другие, детали которых нам пока неизвестны.

Что касается переплетенных частиц, то их вид говорит прежде всего о регулярности хода образования. Исключительное постоянство и правильность чередования сплетений указывают на ведущую роль периодических процессов в росте подобных двойных агрегатов. Обращает на себя внимание большое число звеньев в каждой цепочке и постоянство ширины каждого партнера в агрегате. Отсутствие канала вдоль каждой частицы двойника указывает на особый механизм образования переплетенных агрегатов.

В заключение следует остановиться на удельной поверхности сажи из окиси углерода. Общая удельная поверхность, определенная адсорбционным методом по парам бензола Д. П. Тимофеевым, составляет около 100 м^2 на грамм. Геометрическая удельная поверхность по электронно-микроскопическим снимкам для частиц, форма которых близка к цилиндрической, равна примерно 5 м^2 на грамм, т. е. значительно меньше общей поверхности, определенной по адсорбции. Это расхождение можно приписать наличию большой внутренней поверхности, доступной для молекул пара. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич [5], изучая адсорбционные свойства препаратов сажи из CO, установили, что в ней не имеется пор с радиусами порядка 10^{-7} см. Поэтому можно полагать, что внутренняя поверхность частиц сажи из CO обусловлена неплотной упаковкой графи-

товых кристаллов и наличием между ними промежутков с размерами того же порядка, что и сами кристаллы, т. е. 10^{-6} см.

Выводы

1. При исследовании структуры сажи из окиси углерода при помощи электронного микроскопа было обнаружено, что сажа состоит из частиц сложного строения. Большинство частиц имеет вытянутую червеобразную форму с характерными окончаниями, свидетельствующими о направленности роста.

2. Частицы, выращенные в некоторых случаях на отдельных крупинках железа в атмосфере CO, имеют правильную нитевидную форму с плотными окончаниями. Эти частицы состоят из соединений железа, повидимому, из карбидов.

3. Авторы считают возможным, что процесс роста частиц распадается на две стадии. В первой стадии образуются нитевидные зародыши в результате химической реакции взаимодействия CO с железом. Во второй стадии протекает поперечный рост частиц за счет образования на ней кристаллов графита. Окончательно выросшие частицы представляют собой продукт роста и деформации первичных частиц.

4. Обнаружены необычные формы сдвоенных частиц, переплетенных между собой. Образование этих агрегатов протекает по особому механизму, детали которого ждут своего объяснения.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
5.I.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Радушкевич и В. М. Лукьянович, Журн. физ. химии, 24, 21, 1950.
2. F. Fischer u. Dilthey, Brennstoff-Chem., 9, 24, 1928.
   U. Hofmann, Zs. angew. Chem., 44, 841, 1931.
3. А. Б. Шехтер, А. И. Ечеистова и И. И. Третьяков, ДАН, 68, 1069, 1949.
4. U. Hofmann, Kolloid-Z., 61, 297, 1932.
5. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, Журн. физ. химии, 21, 1351, 1947.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИДИНА В РАСТВОРЕННОМ И АДСОРБИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

А. В. Карякин

Спектры поглощения растворов акридина и его аминопроизводных изучались для установления строения 9-аминоакридина.

Было доказано на основе изучения спектров поглощения в ультрафиолетовой, видимой и близкой инфракрасной областях спектра, что 9-аминоакридин имеет таутомерное строение акридонимина [1].

Целью настоящей работы было дальнейшее изучение спектров поглощения производных акридина в ультрафиолетовой и видимой областях спектра не только для растворенного состояния, но и для адсорбированного состояния.

Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра

Спектры поглощения растворов акридина и его производных* в этиловом спирте при концентрации 10^{-4} моль/л промерялись от 230 до 850 mμ на кварцевом фотоэлектрическом спектрофотометре. Спектры поглощения

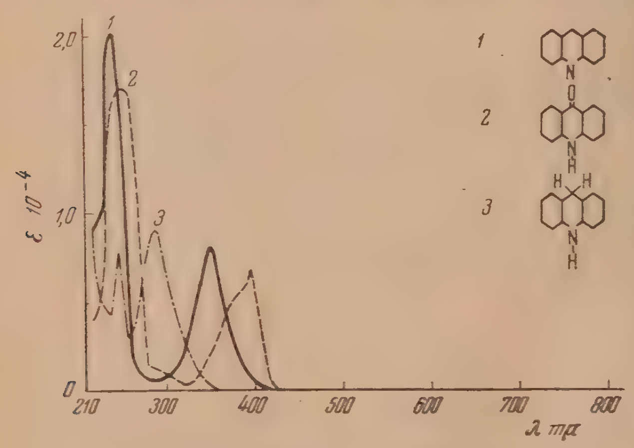


Рис. 1. Спектры поглощения: *1* — акридина, *2* — акридона, *3* — акридана

даны на рис. 1—4. На оси ординат отложены молекулярные коэффициенты погашения ε, умноженные на 10^{-4}, а на оси абсцисс — длины волн в миллимикронах.

Спектры отражения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра

Спектры отражения адсорбированных на силикагеле акридина и его производных промерялись в области от 330 до 1000 mμ по отношению к спектру отражения чистого силикагеля при помощи специальной насадки

---

* Выражаю глубокую благодарность научному сотруднику ВНИХФИ им. С. Орджоникидзе А. М. Григоровскому за любезное предоставление образцов акридинов.

на том же кварцевом спектрофотометре. Измерение отражения в области короче 330 mμ не могло быть произведено из-за слабой интенсивности водородной лампы в спектрофотометре.

Адсорбаты акридина и его производных приготовлялись путем адсорбции их паров на силикагеле в вакуумных условиях [2].

Приготовленные таким образом адсорбаты вносились в плоские кюветы из увиолевого стекла, в которых создавался вакуум.

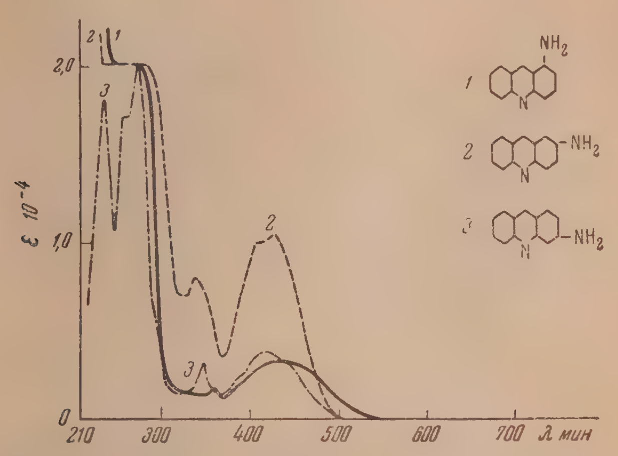


Рис. 2. Спектры поглощения: *1* — 1-аминоакридина, *2* — 2-аминоакридина, *3* — 3-аминоакридина

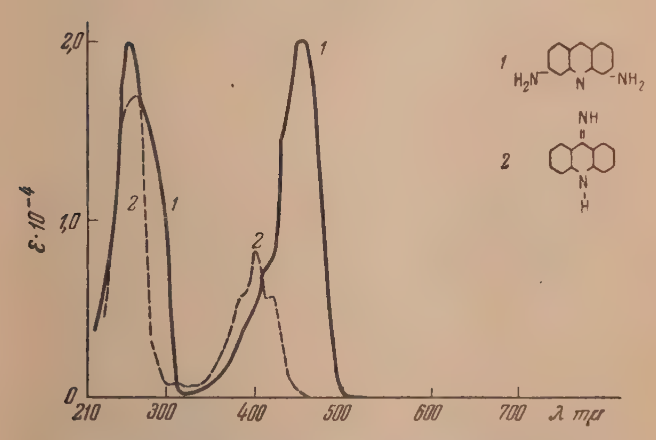


Рис. 3. Спектры поглощения: *1* — 3-6-диаминоакридина, *2* — акридонимина (9-аминоакридина)

Спектры отражения адсорбатов даны на рис. 5—8, а также в таблице, в которую внесены для сравнения основные положения максимумов поглощения в растворенном состоянии.

Рассмотрение рисунков и таблицы показывает, что в адсорбированном состоянии для большинства производных акридина длинноволновые максимумы спектра поглощения $>$ 330 mμ сохраняют то положение, которое они имеют в растворенном состоянии, но несколько расширяются. Отличие от растворенного состояния состоит в появлении новых максимумов по-

глощения в видимой области. Расширение полос при адсорбции отмечалось в литературе для других соединений, в частности нами было это замечено для производных антрахинона.

Акридан (дигидроакридин) и диметилбиакридан (диметилдигидробиакриден), имеющие в растворе поглощение только в ультрафиолетовой области спектра (250 и 290 mμ), в адсорбированном состоянии обнаруживают

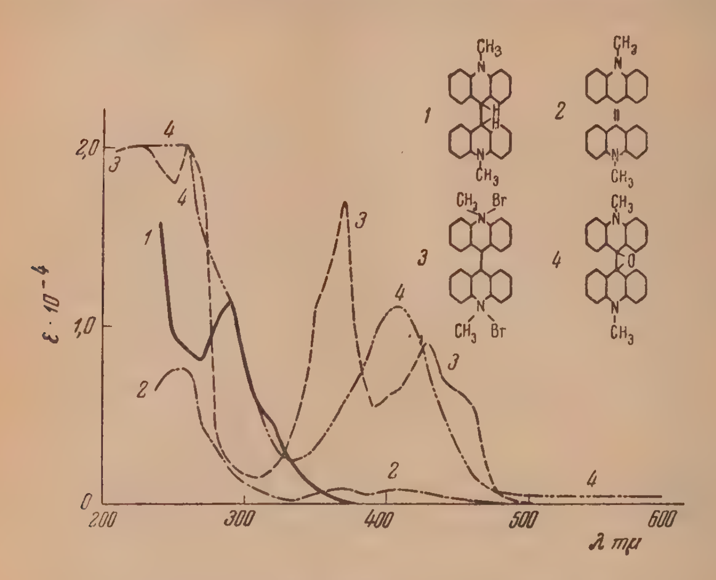


Рис. 4. Спектры поглощения: 1 — диметилбиакридана, 2 — диметилбиакридена, 3 — люцигенинбромида, 4 — диметилбиакриденоксида

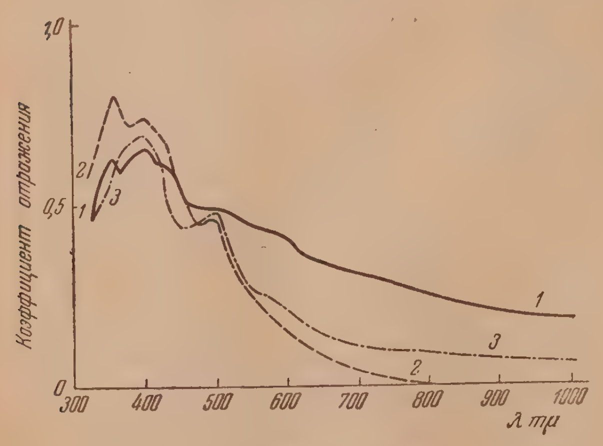


Рис. 5. Спектры отражения: 1 — акридина, 2 — акридона, 3 — акридана

поглощение и в более длинноволновой области спектра с основными максимумами у 360 и 400—410 mμ.

Появление первых максимумов в видимой части спектра можно также приписать следствию адсорбции, а именно: в результате адсорбции водороды лейкооснования (гидрированный краситель), каким являются акридан и диметилбиакридан, образуют с кислородным мостиком силикагеля водородную связь. Благодаря этому водороды незначительно отходят от

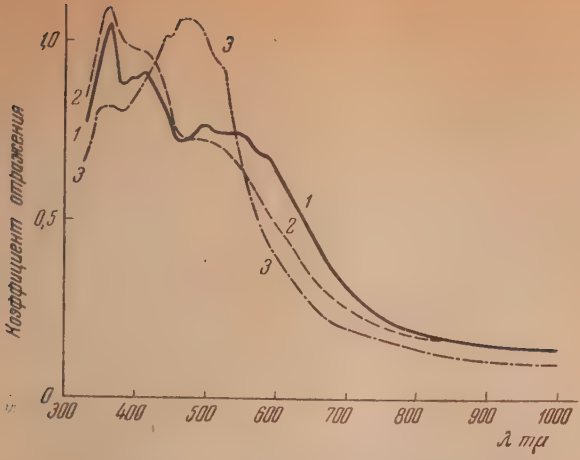


Рис. 6. Спектры отражения: *1* — 1-аминоакридина, *2* — 2-аминоакридина, *3* — 3-диаминоакридина

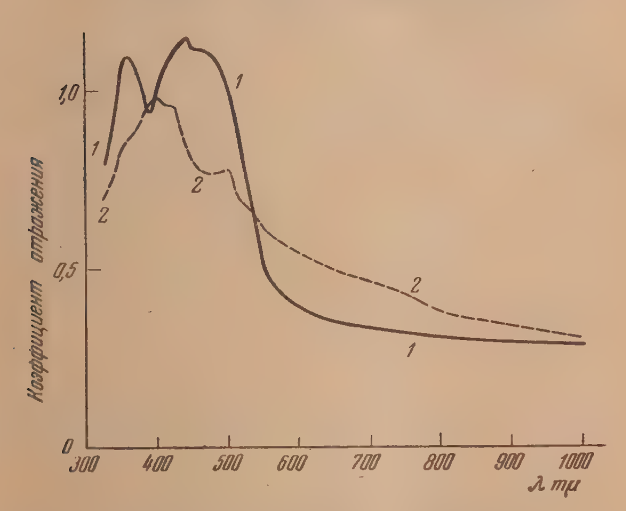


Рис. 7. Спектры отражения: *1* — 3-аминоакридина, *2* —акридонимина (9-аминоакридина)

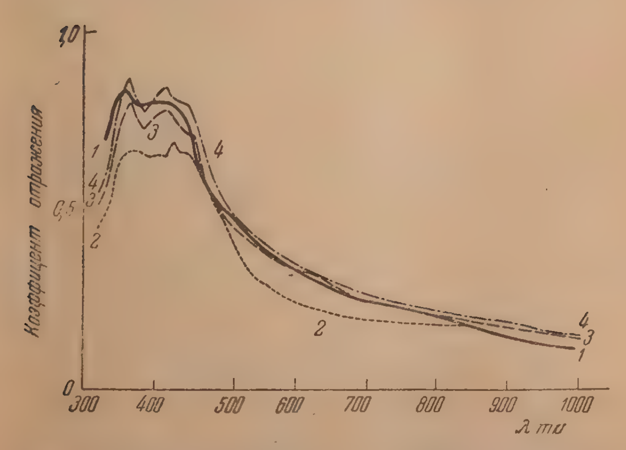


Рис. 8. Спектры отражения: *1* — диметилбиакридана, *2* — люцигенинбромида, *3* — диметилбиакридена, *4* — диметилбиакриденоксида

Положения основных максимумов поглощения акридина и его производных в растворенном и адсорбированном состоянии

Соединения	Формула	Положения основных максимумов поглощения в mμ	
		в растворенном состоянии	в адсорбированном состоянии
1 Акридин	N	240, 350	360, 400, 430
Ион акридина	$[\ ]^+$ N–H	250, 350, 400, 430 [4]	Не измерялись
2. Акридан (дигидроакридин)	H H; N–H	250, 290	360, 400, 500
3. Акридон	O; N–H	250,380,400	400, 500
4. 1-аминоакридин	NH_2; N	360, 430	360, 410, 500
5. 2-аминоакридин	NH_2; N	340, 410, 430	360, 410, 500
6. 3-аминоакридин	NH_2; N	240, 280, 350 420,450	360, 440, 470
7. Акридонимин (9-аминоакридин)	NH; N–H	265,380,400,420	400, 420, 00

(Продолжение)

Соединения	Формула	Положения основных максимумов поглощения в mμ	
		в растворенном состоянии	в адсорбированном состоянии
8. 3-6-диаминоакридин	H_2N … N … NH_2	260, 410, 455	360, 440, 470
9. Диметилбиакридан	CH_3 – N … H, H … N – CH_3	290	360, 410
10. Диметилбиакриден	CH_3 – N … N – CH_3	255, 370, 410	370, 420, 450
11. Диметилбиакреденоксид	CH_3 – N … O … N – CH_3	240, 410	370, 420,150
12. Люцигенинбромид	H_3C, Br – N … N – H_3C, Br	260, 370, 430, 450	375, 410, 430

лейкооснования, образуя псевдокраситель, который поглощает свет в видимой области спектра.

Интересно отметить, что акридин при адсорбции на силикагеле превращается в ион акридина — спектр отражения адсорбированного акридина полностью совпадает со спектром иона акридина в растворе [3]. Это, естественно, можно приписать кислотным свойствам силикагеля, имеющего кислые гидроксильные группы на поверхности. По аналогии можно предположить, что появление новых максимумов поглощения у адсорбатов производных акридина (за исключением 3-6-диаминоакридина и биакриденов), лежащих у 500 mμ, по сравнению со спектром поглощения в растворах (наряду с неизменными положениями основных максимумов поглощения), связано с образованием иона при адсорбции на силикагеле.

При оптическом возбуждении адсорбатов в области нового максимума у 500 mμ имеет место флуоресценция.

Поступила
19.I.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Карякин, А. М. Григоровский и Н. Г. Ярославский, ДАН, 67, 679, 1949.
2. А. В. Карякин и А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, 13, 9, 1949; А. В. Карякин, Журн. физ. химии, 23, 1345, 1949.
3. D. Radulescu u. G. Ostrogowich, Ber. Chem. Ges., 64, 2233, 1931; B. Charlampowiczovna u. L. Marchlewski, Bull. Int. Acad. Polon. Sci. Letter. (A), 1930, 376.

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ β-ОКСИАНТРАХИНОНА

А. В. Карякин и Я. И. Каленичеико

Ароматические соединения и красители в определенных условиях обладают длительным послесвечением, которое может продолжаться несколько секунд. Этому способствует закрепление молекул в стеклообразных органических и неорганических средах или же фиксация их на поверхности адсорбентов. Особенно большой эффект достигается при понижении температуры.

При комнатной температуре в случае жесткого закрепления молекул спектр послесвечения тождественен спектру флуоресценции, т. е. спектр послесвечения показывает, что послесвечение представляет собой замедленную флуоресценцию. Понижение температуры способствует выявлению новой полосы в спектре послесвечения, которая сдвинута в сторону длинных волн (фосфоресценция) [1].

Наличие замедленной флуоресценции и фосфоресценции указывает на существование в молекулах красителей и ароматических соединений промежуточного метастабильного электронного уровня, лежащего ниже возбужденного уровня [2].

А. Н. Теренин впервые выдвинул и обосновал гипотезу о том, что метастабильное электронное состояние есть бирадикальное (бивалентное) триплетное состояние с двумя неспаренными электронами, отличающееся от сингулетного возбужденного состояния, в которых все электроны спарены [3].

Однако метастабильный уровень не является единственным триплетным уровнем. Квантово-механические расчеты дают для бензола [4] три триплетных уровня различных классов симметрии, а именно:

$$^3B_{2u} \sim 3{,}0\,\mathrm{eV},\ ^3B_u \sim 2{,}2\,\mathrm{eV}\ \text{и}\ ^3B_{1u} \sim 1{,}5\,\mathrm{eV}.^*$$

Аналогично для нафталина [5] получаются уровни:

$$^3A_{2g} \sim 3{,}72\,\mathrm{eV},\ ^3A_{1u} \sim 2{,}1\,\mathrm{eV},\ ^3A_{2u} \sim 1{,}58\,\mathrm{eV},$$

$$^3B_{1u} \sim 1{,}49\,\mathrm{eV},\ ^3A_{1g} \sim 1{,}44\,\mathrm{eV}\ \text{и}\ ^3B_{2u} \sim 1{,}21\,\mathrm{eV}.$$

П. П. Дикун и Б. Я. Свешников экспериментально доказали наличие триплетного уровня $^3B_{2u}$ у бензола на основе изучения его спектра фосфоресценции в замороженном спиртовом растворе при низкой температуре [6].

При исследованиии флуоресценции антрахинона и ряда его производных в адсорбированном состоянии одним из нас было обнаружено при комнатной температуре послесвечение порядка нескольких секунд со свойствами замедленной флуоресценции.

Нами была предпринята ранее попытка обнаружить испускание в близкой инфракрасной области у адсорбатов производных антрахинона в целях доказательства существования постулированного А. Н. Терениным для всех ароматических соединений метастабильного триплетного уровня $^3B_{1u}$, находящегося на высоте 1,5 eV от основного уровня [3]. Было действительно найдено испускание у ряда адсорбатов антрахинона, обуслов-

---

* Согласно новым теоретическим работам приведенные выше данные для уровней бензола не являются вполне точными.

ленное наличием триплетного уровня на высоте 1,4 eV, т. е. этим было доказано экспериментально существование вышеуказанного триплетного уровня $^3B_{1u}$ [7]. Адсорбаты приготовлялись путем адсорбции паров вещества на силикагеле в вакуумных условиях [8]. Наличие триплетного уровня в близком соседстве с возбужденным уровнем должно обнаружиться в виде замедленной флуоресценции, более кратковременной, чем обычная. Такое короткое послесвечение длительностью меньше секунды у адсорбатов органических веществ не было известно, если не считать короткую фосфоресценцию в стеклообразных средах при низкой температуре [9]. Поэтому нами и была предпринята попытка ее обнаружения у производных антрахинона в адсорбированном состоянии. Для этой цели был построен фосфороскоп с мотором, дающим 8000 об/мин., позволявший наблюдать фосфоресценцию длительностью от 10^{-1} до 10^{-4} сек. Фосфороскоп имел простую неподвижную оптическую систему из отсчетного микроскопа

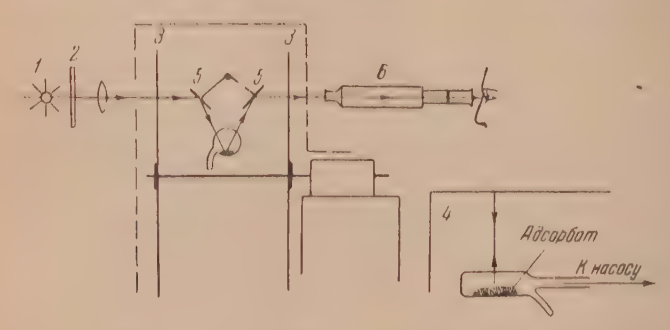


Схема установки: *1* — ртутно-кварцевая лампа СВДШ-250, *2* — ультрафиолетовый светофильтр УФС-3, *3* — диски фосфороскопа, *4* — кварцевый сосуд с адсорбатом, *5* — зеркала, *6* — отсчетный микроскоп

и двух наклонных зеркал, которые были необходимы для направления возбуждающего света на адсорбат, находившийся в кварцевом сосуде, приключенном к вакуумной системе, и для наблюдения послесвечения. Схема фосфороскопа дана на рисунке.

Среди многочисленных адсорбатов только у адсорбата β-оксиантрахинона нам удалось при комнатной температуре обнаружить замедленную флуоресценцию порядка $1 \cdot 10^{-2}$ сек. У адсорбатов других производных антрахинона в количестве более двух десятков обнаружить короткую замедленную флуоресценцию не удалось. Нужно отметить интересный факт: адсорбат β-оксиантрахинона при комнатной температуре не имеет замедленной флуоресценции (порядка нескольких секунд), в то время как все β-производные антрахинона ее обнаруживают [8].

Короткая замедленная флуоресценция тушилась очень эффективно, и притом обратимо, кислородом при давлении его от сотых долей миллиметра ртутного столба и выше. После удаления кислорода послесвечение принимало свою первоначальную интенсивность. Вследствие того что интенсивность короткой замедленной флуоресценции очень мала, измерить ее, а также исследовать ее закономерности не удалось.

При охлаждении адсорбатов до температуры жидкого воздуха нам также удалось наблюдать короткую замедленную флуоресценцию только у адсорбатов β-оксиантрахинона. Однако при температуре жидкого воздуха, в отличие от опытов при комнатной температуре, имеет место и длинная замедленная флуоресценция длительностью в несколько секунд.

У застывшего расплава карбамида (мочевина) с β-оксиантрахиноном обнаружена только длинная замедленная флуоресценция как при комнатной температуре, так и при охлаждении жидким воздухом. Короткой

замедленной флуоресценции не имеют также застывшие расплавы других производных антрахинона с карбамидом.

Из приведенных опытных данных следует, что β-оксиантрахинон имеет два метастабильных уровня, близко расположенные от возбужденного уровня. Один из этих уровней, ответственный за короткую замедленную флуоресценцию, расположен очень близко от возбужденного уровня, возможно, на величину порядка 0,01 eV, в то время как второй метастабильный уровень, ответственный за длинную замедленную для флуоресценцию, отстоит от возбужденного уровня, как нами указывалось производных антрахинона, на 0,1 eV. Возможно, что первый метастабильный уровень отличается от возбужденного иными свойствами симметрии, не будучи триплетным.

Вероятность накопления молекул на метастабильном уровне, ближайшем к возбужденному, при всех обстоятельствах— наибольшая, однако при комнатной температуре избыток термической энергии молекул быстро возвращает их на возбужденный уровень, с которого происходит испускание света (флуоресценция). Вероятность накопления молекул на втором метастабильном уровне очень мала. Вследствие этого при комнатной температуре имеет место только короткая замедленная флуоресценция. Понижение температуры уменьшает вероятность перевода молекул с ближайшего метастабильного уровня на возбужденный, т. е. способствует накоплению на первом уровне большого числа молекул, что увеличивает вероятность перехода их на второй метастабильный уровень. При низкой температуре наблюдаются поэтому оба вида послесвечения — короткое и длинное.

В застывших органических расплавах кислотного типа молекулы β-оксиантрахинона, повидимому, сильно взаимодействуют с окружающей средой и вследствие искажения симметрии молекулы два близко расположенных электронных уровня — возбужденный и первый метастабильный — энергетически не различимы. Это обстоятельство приводит к тому, что первый метастабильный уровень исчезает и остается только второй, который вызывает длинную замедленную флуоресценцию.

Поступила
19.I.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вавилов и В. Л. Левшин, Z. f. Phys., 35, 920, 1926; С. И. Вавилов и П. Прингсхейм, там же, 37, 705, 1926; С. Голуб, Phys. Z. d. Sowjetun., 7, 49, 1935; В. Л. Левшин и Л. А. Винокуров, там же, 10, 10, 1936; ДАН, 2, 58, 49, 1947; В. Л. Левшин и О. А. Повунова, Тр. ФИН, 1, 33, 1938; Б. Я. Свешников, ДАН, 51, 426, 675, 1946; 58, 49, 1947. Б. Я. Свешников, П. П. Дикун, ДАН, 59, 37, 1948; 60, 561, 1948.
2. A. Jablonski, Nature, 131, 839, 1933; Z. f. phys., 94, 33, 1935. Acta phys. polon., 5, 271, 1936.
3. А. Н. Теренин, Acta Physicochim. URSS, 18, 210, 1943; Журн.физ. химии, 18, 1, 1944; Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 81.
4. A. Sklar, Rev. Mod. Phys., 14, 232 1942.
5. Л. А. Блюменфельд., Журн физ. химии, 21, 529, 1947, дисс. Физ. хим. ин-та им. Карпова, 1947.
6. П. П. Дикун и Б. Я. Свешников, ДАН, 65, 637, 1949.
7. А. В. Карякин и Я. И. Калениченко, ДАН, 66, 191, 1949.
8. А. В. Карякин и А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 9, 1949; А. В. Карякин, Журн. физ. химии, 23, 1345, 1949.
9. D. S. McClure, Journ. Chem. Phys., 17, 905, 1949.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРООКИСНЫХ ПЛЕНОК НА МЕТАЛЛАХ (Mg, Al, Fe, Cu)

Н. А. Шишаков

Вопрос о гидроокисных пленках на металлах и сплавах представляет интерес с точки зрения познания как химических реакций при коррозии, так и механизма образования поверхностных пленок и их влияния на пассивность металлов и сплавов. Несмотря на это, они изучены мало и поэтому некоторые сведения о них могли бы оказаться полезными.

Гидроокись магния. Хорошо изученную гидроокись $Mg(OH)_2$, брусит, принимают за типовую при описании аналогичных структур. Некоторые данные для нее приведены в табл. 1. В качестве интенсивностей приведены наиболее вероятные величины, найденные как по специально полученной нами рентгенограмме с волокнистой гидроокиси магния, минерала немалита (рис. 1), так и по рентгенограммам с других сортов гидроокиси магния.

Таблица 1

Интенсивности отражений решеткой $Mg(OH)_2$; $a = 3{,}13$ Å; $c = 1{,}52$

hkl	d	I	hkl	d	I
001	4,750	10	200	1,355	—
100	2,711	2	112	1,307	} 3
002	2,375	10	201	1,304	
101	2,354	1	004	1,188	—
102	1,786	6	202	1,177	3
003	1,583	—	113	1,113	1
110	1,565	5	104	1,088	3
111	1,486	4	203	1,030	4
103	1,367	4	210	1,024	4

Гидроокись магния такой структуры обнаруживается совершенно отчетливо на поверхности магния и его сплавов после непродолжительной обработки его щелочами или щелочными растворами окислителей при комнатной температуре. Наоборот, обработка такими же растворами при 100°С или обработка водяным паром или кипящей водой приводит к образованию на поверхности отчетливо выраженной неизвестной новой структуры, вероятно, также гидроокиси магния.

Гидроокиси алюминия. В настоящее время считают, что структура известна только для двух гидроокисей алюминия — диаспора, α-AlOOH и гидраргиллита, $Al(OH)_3$. Третью гидроокись — бемит, γ-AlOOH, почему-то оставляют в этом отношении без внимания, хотя в соответствующих рентгенографических и электронографических работах именно с ней приходится сталкиваться чаще всего.

Оказывается, однако, что вопрос о структуре бемита совсем не так сложен. Во-первых, благодаря работе Гольдштауба [1] известно, что бемит дает дебаеграмму, чрезвычайно сходную с дебаеграммой от γ-гэтита, FeOOH, откуда Гольдштауб и сделал заключение, что их структуры одинаковы.

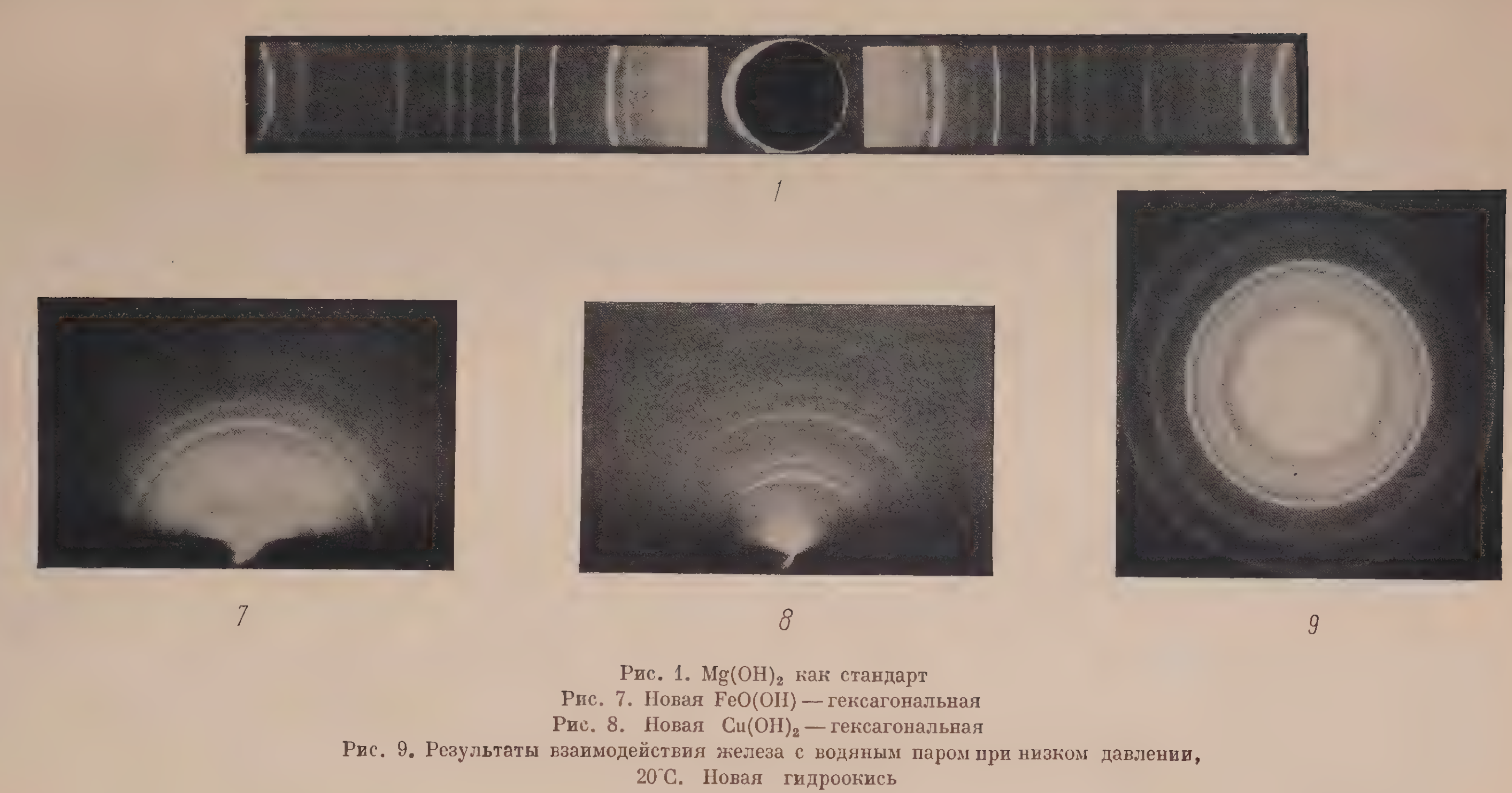


Рис. 1. $Mg(OH)_2$ как стандарт
Рис. 7. Новая $FeO(OH)$ — гексагональная
Рис. 8. Новая $Cu(OH)_2$ — гексагональная
Рис. 9. Результаты взаимодействия железа с водяным паром при низком давлении, 20°C. Новая гидроокись



Во-вторых, как было показано электронографическим путем [2], гидроокись γ-FeOOH при кристаллизации ее из водного раствора обнаруживает ориентацию осью [010] нормально к поверхности, на которой осаждаются кристаллы. Оказывается, что эта ориентация совершенно сходна с той, которая наблюдается и в случае гидроокиси γ-AlOOH, которая возникает на поверхности алюминия при обработке его, например, водяным паром при 100° или на поверхности целлулоидной пленки при кристаллизации из водного раствора. Убедиться в этом можно, например, если взять все возможные $h0l$-отражения, разрешенные структурным фактором для ромбической решетки γ-FeOOH;

$$S = \cos 2\pi\left(\frac{h}{4} - ky\right)[\cos \pi h + \cos \pi (h + k + l)],$$

взять вместо гольдштаубовских констант, найденных по дебаеграмме бемита, более вероятные средние величины, полученные из данных различных авторов, в том числе и автора настоящей работы,

$$a = 3{,}70\ \text{Å};\ \ b = 12{,}09\ \text{Å};\ \ c = 2{,}86\ \text{Å}$$

и вычислить для них отношения величин $\frac{1}{d^2}$. В таком случае получается следующий ряд чисел для отражений 200, 002, 202, 400, 402, 004, 204:

$2{,}99 : 5{,}00 : 7{,}99 : 11{,}95 : 16{,}95 : 19{,}99 : 22{,}98 \approx 3 : 5 : 8 : 12 : 17 : 20 : 23.$

Правда, это целочисленное отношение получилось почти случайно, причем оно имеет значение лишь постольку, поскольку в нем правильно отражены отношения целых чисел для различных порядков отражений от данной системы плоскостей, например 3 : 12 для плоскости (100) и 5 : 20 для плоскости (001), а остальные числа получились близкими к целым числам благодаря тому, что случайно отношению целых чисел 5 : 3 = 1,667 оказывается равным отношение квадратов констант решетки:

$$\left(\frac{c}{a}\right)^2 = \left(\frac{3{,}70}{2{,}86}\right)^2 = 1{,}674.$$

Однако почти такое же целочисленное отношение, а именно 3 : 5 : 8 : 12 : 20, для плоскостей γ-AlOOH с одной общей осью зоны, и было получено из текстурдиаграммы Джермером и Сторксом [3], что служит лишним подтверждением того, что структура γ-AlOOH такова же, как и структура γ-FeOOH, и что кристаллам γ-AlOOH свойственны приведенные выше константы и одинаковая способность ориентироваться осью [010] нормально к поверхности.

Электронографическим путем кристаллы γ-AlOOH обнаруживаются при самых разнообразных условиях. Весьма интересно, что в некоторых случаях обнаруживаются и лишние отражения, хотя их изучению сильно мешает обилие отражений самой γ-AlOOH. К счастью, это затруднение не является непреодолимым, так как, во-первых, все отражения такой ромбической решеткой хорошо изучены [2] и так как лишние отражения в некоторых случаях удается получать значительно более интенсивными, чем отражения γ-AlOOH. Это одновременное появление отражений двух фаз указывает на генетическую их связь и позволяет надеяться на определение структуры спутника бемита.

Лучше всего удалось получить картину от этой новой фазы при электронографировании остатка после высыхания капли воды, в которой обрабатывалась так называемая волокнистая окись алюминия, которая быстро вырастает на поверхности алюминия, смоченного раствором сулемы. Тщательное измерение межплоскостных расстояний по таким электронограммам показало, что данной решетке свойственна гексагональная струк-

тура с константами $a = 3{,}08$ Å и, вероятно, $c = 4{,}70$ Å. Далее оказалось, что практически совершенно идентичные отражения наблюдались ранее Штейнхейлем [4], который, как было уже выяснено [5], неправильно приписал их кубической решетке новой окиси ε-Al_2O_3. Судя по совпадению величин d в обоих случаях (табл. 2), а также и по тому, что Штейнхейль изолировал пленки алюминия от каменной соли водой, приходится думать, что и в его опытах наблюдалась не безводная окись, а гидроокись алюминия.

Таблица 2

Отражения гексагональной гидроокиси алюминия по данным двух авторов

Штейнхейль			*hkl*	Н. А. Шишаков			Примечания
I	*d*	*a*		*I*	*d*	*a*	
Слабая	3,153	—	—	Слабая	3,170	—	120 γ-AlOOH
Сильная	2,638	3,05	100	Сильная	2,649	3,07	
Оч. слабая	1,923	—	—	—	—	—	200 и 051 γ-AlOOH
» »	1,627	—	—	—	—	—	
Сильная	1,536	3,07	110	Оч. сильная	1,537	3,07	151 γ-AlOOH
Слабая	1,321	3,05	200	Слабая	1,320	3,05	
»	1,218	—	—	—	—	—	
»	1,010	3,08	210	Слабая	1,000	3,06	
В этой области находились только отражения алюминия 420, 422, 511, 440 и 531							
Оч. слабая	0,890	3,08	300	Слабая	0,896	3,10	
	Среднее	3,07			Среднее	3,07	

В этой таблице не помещены линии алюминия, которые также находились на электронограмме Штейнхейля, в том числе наиболее интенсивная линия 111 с периодичностью 2,335 Å. Поэтому в последнем столбце не значится совпадающая с ней интенсивная линия 031 бемита с периодичностью $d = 2{,}332$ Å. Вторая часть таблицы составлена по электронограмме, полученной при нормальном падении луча на целлулоидную пленку с гексагональной гидроокисью, причем все отражения имели вид сплошных колец. Электроносъемка той же пленки под углом дала вместо сплошных колец сравнительно короткие дуги, середины которых располагаются по концам диаметра, параллельного оси поворота пленки, что лишний раз указывает на правильность индицирования. Однако при такой косой съемке возникли под азимутом 90° новые дуги, одна из которых, наиболее ясная, дала периодичность $d = 2{,}35$ Å. Отсюда пришлось сделать заключение, что данной гексагональной решетке свойственна константа $c = 4{,}70$ Å, т. е. что решетка принадлежит к решеткам типа брусита, причем ее состав, вероятно, AlOOH.

Эта простая структура изображена на рис. 2, 3, 4. Едва ли можно считать ее устойчивой, так как наблюдается она очень редко и притом большей частью на фоне весьма больших количеств ромбической. Возможно, что она является первичным продуктом кристаллизации из воды и что при старении она превращается в γ-AlOOH. Механизм этого превращения можно представить следующим образом. Гидроксильные ионы претерпевают очень небольшие смещения, которые в конечном счете эквивалентны одинаковому повороту на 26°30′ простых рутиловых цепей, хорошо видных на рис. 2 и 3. Это дает для одного слоя структуру, изображенную на рис. 5.

Для многих слоев эта структура приобретает вид, изображенный на рис. 6. Но эта последняя структура и есть ромбическая структура типа γ-гэтита, а следовательно, и бемита. Если при этом предположить, что при указанном результирующем повороте цепей происходит небольшое их сокращение с величины ребра октаэдра 3,07 Å до величины 2,86 Å, то на этом процесс образования решетки бемита и можно считать законченным.

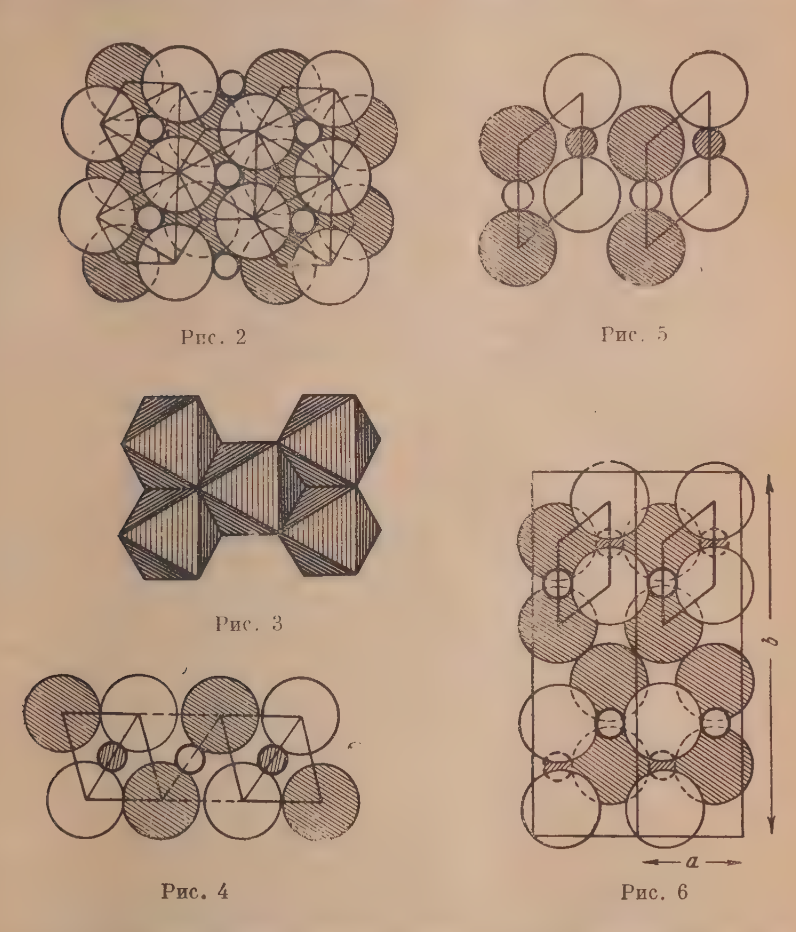


Рис. 2 Рис. 5

Рис. 3

Рис. 4 Рис. 6

Рис. 2—6. Превращение гексагональной AlOOH в ромбическую AlOOH

Гидроокись меди. Поверхность меди, соприкасавшаяся с воздухом, всегда более или менее окислена. Известно, что такой процесс окисления идет при комнатной температуре сравнительно медленно (днями и неделями) и что продуктом окисления при этих условиях является куприт Cu_2O. Значительно быстрее идет окисление в жидких окислителях, причем в некоторых случаях получающаяся толстая пленка куприта имеет темнокрасный или черный цвет. Здесь можно отметить одну особенность пленки, получаемой в щелочных растворах окислителей (например, 1,5% $NaNO_2$ и 6,5% NaOH). Самый верхний слой этой толстой пленки состоит из кристаллов, вероятно, бруситового типа, судя по характерным отражениям 100, 002, 110 и др. (рис. 8). Константы решетки по многочисленным измерениям по стандартным веществам оказались равными $a = 3{,}30$ Å, $c/a = 1{,}47$. Состав кристаллов, вероятно, $Cu(OH)_2$. При сошлифовке верхнего слоя тонким напильником обнажается упомянутая черная или темнокрасная поверхность, состоящая из кристаллов куприта. При обра-

ботке меди в кислых окислителях (например, хроматах) гидроокись меди не возникает, обнаруживаются только кристаллы куприта, имеющие тенденцию к ориентации осью [110] нормально к поверхности.

Гидроокись на поверхности латуни. Латунь в отношении жидких окислителей ведет себя примерно так же, как и медь. Никаких гидроокисей цинка ни в кислых, ни в щелочных растворах не обнаруживается. В кислых растворах образуется куприт, кристаллы которого имеют тенденцию к ориентации направлением [110] нормально к плоскости образца. В щелочных растворах в самых верхних слоях возникают гексагональные кристаллы с точно такими же константами $a = 3{,}30$ Å и $c = 4{,}84$ Å, как и у чистой меди. Поэтому и эту гидроокись приходится считать гидроокисью меди.

Гидроокиси железа. Подобно меди и латуни железо и малоуглеродистая сталь, обработанные кислыми окислителями, обнаруживают окисную пленку, не отличимую от естественной окисной пленки, возникающей на воздухе. Точно так же в щелочных растворах возникает на их поверхности типичная гексагональная структура (рис. 7), совершенно сходная со структурой на поверхности меди. Само собой разумеется, что в данном случае не приходится предполагать, что гидроокись железа имеет состав $Fe(OH)_2$. Такая гидроокись при взаимодействии с воздухом должна переходить в трехвалентную. Кроме того, для этой двухвалентной гидроокиси известны константы $a = 3{,}24$ Å и $c = 4{,}47$ Å, тогда как для указанной новой гидроокиси на поверхности железа очень аккуратные измерения дают константы $a = 3{,}33$ Å и $c = 4{,}88$ Å. Отсюда следует, что эта гидроокись имеет состав, скорее, FeOOH, но принадлежит к тому же бруситовому типу.

Очень любопытно, что в дополнение к упоминавшейся выше аналогии между ромбическими структурами γ-AlOOH, и γ-FeOOH можно теперь говорить и об аналогии между гексагональными гидроокисями AlOOH и FeOOH. Можно поэтому считать не исключенной возможность такого же превращения гексагональной FeOOH в ромбическую, какое, повидимому, имеет место при образовании бемита, хотя для гидроокисей железа непосредственными опытами пока подтвердить этого не удалось. В пользу такого предположения говорит весьма сходный ход изменения констант решеток, а именно:

гекс. AlOOH (3,08) дает γ-AlOOH ($a = 3{,}70$, $b = 12{,}09$, $c = 2{,}86$ Å);

гекс. FeOOH (3,33) дает γ-FeOOH ($a = 3{,}87$, $b = 12{,}51$, $c = 3{,}06$ Å),

причем в обоих случаях ребро правильного октаэдра (3,08 и 3,33) уменьшается одинаково на 8% (до 2,86 и 3,06).

В некоторых случаях при обработке жёлеза и малоуглеродистой стали щелочными растворами нитрита натрия удавалось получать прекрасно выраженные кристаллы, дающие многочисленные тонкие линии. Судя по совпадению наиболее интенсивных линий (очень сильная 2,710; сильная 2,516; сильная 2,277; очень сильная 1,585 и другие) с характерными линиями ромбического α-гэтита FeOOH, приходится эти наблюдаемые картины отнести именно к α-гэтиту, но никак не к γ-гэтиту, который, как указывалось [2], возникает почти в нейтральной воде и который характеризуется совсем иным распределением интенсивностей отражений, чем α-гэтит.

В заключение можно упомянуть об одной любопытной структуре, повидимому также гидроокиси железа, которая возникает на конденсированном в вакууме на целлулоидную пленку железе при его взаимодействии с водяным паром (рис. 9). Такие картины наблюдались при просвечивании тонких пленок железа и притом несколько раз с примесью хорошо изученных линий парафинов, как и в данном случае. Благодаря этому измерения были проведены с большой точностью. В табл. 3 представлены результаты этих измерений и попытка индицирования линий в предположении, что решетка гексагональная.

Таблица 3

Гидроокись железа, возникающая при взаимодействии железа с водяным паром

Интенсивности	d	hkl	a	c	Примечание
Слабая	2,83	—	—	—	α-FeOOH
»	2,50	—	—	—	α-FeOOH
Сильная	2,316	100	2,675	—	
Оч. сильная	2,079	101	—	4,762	
Слабая	1,707	102	—	4,600	
»	1,602	003	—	4,890	+ α-FeOOH
Оч. сильная	1,335	110	2,670	—	
Сильная	1,168	112	—	4,835	
»	1,122	201	—	4,709	
Ср. широкая	1,039	202	—	4,752	
Средняя	0,936	203	—	4,790	
Слабая	0,895	—	—	—	
Сильная	0,863	210	2,637	—	
Оч. слабая	0,824	—	—	—	
Средняя	0,768	300	2,661	—	
Оч. слабая	0,734	—	—	—	
		Среднее	2,668	4,766;	$c/a = 1,786$

За исключением нескольких слабых линий, которые наблюдаются не во всяком опыте и которые можно считать признаком присутствия α-FeOOH, все или почти все остальные линии могут быть объяснены на основе предположения, что решетка гексагональная, причем для радиуса кислородного или гидроксильного иона получается величина 1,33 Å. Из свойств этой новой гидроокиси можно отметить здесь, что она не изменяется на воздухе при температурах до 200° С. При нагревании до более высоких температур, вплоть до 700° С, она превращается в новые структуры, которые, к сожалению, также пока остаются неизвестными. Следует отметить также, что при взаимодействии с водяным паром при небольших давлениях тонкие пленки железа сравнительно очень быстро окисляются насквозь, не оставляя следов металлического железа, тогда как при взаимодействии с кислородом это окисление распространяется на ничтожную глубину.

Выводы

В работе описана новая гидроокись алюминия AlOOH, имеющая гексагональную структуру типа брусита. Показано, каким образом может она превращаться в устойчивую ромбическую модификацию γ-AlOOH, играющую большую роль в защите алюминия от коррозии. Кроме того, описаны новые гексагональные же структуры $Cu(OH)_2$ и FeOOH, возникающие при обработке металлов щелочными растворами окислителей, а также новая гидроокись железа, возникающая при взаимодействии конденсированного в вакууме железа с водяным паром при низких давлениях.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
26.I.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Goldsztaub, Bull. soc. franç. minér. 59, 348, 1936
2. Н. А. Шишаков, Журн. физ. хим. 22, 953, 1948; 15, 101, 1941.
3. L. H. Germer a. K. H. Storks, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 583, 1939.
4. A. Steinheil, Ann. d. Phys. (5) 19, 465, 1934
5. П. Д. Данков, А. А. Кочетков и Н. А. Шишаков, Изв. ОМЕН, № 5—6, 1225, 1938.

ОБ АДСОРБЦИОННОЙ ТЕОРИИ ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

I. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ И ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ Me—H

Н. И. Кобозев

Водородное перенапряжение являлось предметом многочисленных исследований. Однако вопрос о природе этого явления остается дискуссионным. Учитывая важность этой проблемы для электрохимии, является целесообразным систематическое рассмотрение механизма водородного перенапряжения. Это тем более уместно, что на страницах журнала недавно имели место дискуссионные выступления [1, 2], которые не привели к полному уяснению проблемы. Настоящая статья, разумеется, не ставит своей целью изложение всей литературы вопроса и его истории. Наша задача заключается в систематическом рассмотрении основных процессов, определяющих водородное перенапряжение.

При изложении результатов исследований, выполненных мною в сотрудничестве с Н. И. Некрасовым и В. В. Монблановой, я хотел бы освободить изложение полученных нами выводов от тех ошибочных версий и толкований, которые привнесены сюда участниками упомянутой дискуссии [1] — А. Н. Фрумкиным, З. А. Иофа и В. С. Багоцким.

В настоящей работе высказан ряд критических замечаний, связанных с указанной дискуссией, имевшей место между автором настоящей статьи и А. Н. Фрумкиным. Чтобы не нарушать цельности изложения отступления критического характера, где возможно, вынесены в примечания.

Адсорбционная теория водородного перенапряжения

В 1930 г. я и Н. И. Некрасов [3] опубликовали работу, в которой кинетически и термодинамически проанализировали переход H_3O^+-ионов на поляризуемом катоде в молекулы H_2 и свободные Н-атомы.

Процесс выделения водорода на катоде нами рассматривался, как цепь следующих реакций:

$$Me\ominus + H_3O^+ \underset{\text{I (б) Ионизация } H_{адс}}{\overset{\text{I (а) Разрядка } H_3O^+ \text{ иона}}{\rightleftarrows}} MeH + H_2O \quad \begin{cases} \xrightarrow{\text{II Рекомбинация и десорбция } H_2 \text{ молекул}} Me + H_2 \\ \xrightarrow{\text{III Эмиссия H атомов}} Me + H \end{cases} \tag{1}$$

Из этих трех процессов равновесный характер нами допускался только для I звена. Относительно II и III звеньев было оговорено, что между адсорбционным слоем Н-атомом на катоде и молекулярным или атомным водородом в газовой фазе (или растворе) равновесия не существует, но, что «во время поляризации устанавливается определенное стационарное состояние» ([3], стр. 534). Было также указано, что «поскольку адсорбированный водород не находится в равновесии с газовой фазой, его концентрация полностью определяется кинетикой удаления Н-атомов с поверхности» ([3] стр.531).

В более поздней статье с В. В. Монблановой и С. В. Кирилловой [4] было снова специально подчеркнуто, что «ни на одном из катодов с ощутимым перенапряжением не существует равновесия «поляризуемый катод — водород»* ([4], стр. 665).

Основной причиной перенапряжения по нашей концепции является усиленный переход Н-атомов с поляризуемого катода в двойной слой (в виде H_3O^+-ионов), за счет повышенного химического потенциала водорода, адсорбированного на таком катоде. В случае вполне равновесного характера I звена электрический потенциал поляризуемого катода (E) будет точно равен его химическому потенциалу, который, таким образом, по нашей теории, является предельной границей для величины E и определяет перенапряжение на катоде. Чтобы установить, от каких параметров зависит эта основная характеристика поляризуемого катода, химический потенциал адсорбированных Н-атомов, — был рассмотрен следующий круговой процесс:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{MeH} + \mathrm{H_2O} & \xrightarrow{E} & \mathrm{Me}\ominus + \mathrm{H_3O}^+ \\ \downarrow -\varphi_{\mathrm{MeH}} & & \uparrow\ +W+\varphi_e \\ \mathrm{Me} + \mathrm{H} + \mathrm{H_2O} & \xrightarrow{-I_{\mathrm{H}}} & \mathrm{Me} + \mathrm{H} + \ominus + \mathrm{H_2O}, \end{array} \qquad (2)$$

где φ_{MeH} — свободная энергия связи Me—H, причем за исходное стандартное состояние адсорбированного водорода принято его состояние при объемной концентрации в адсорбционном слое $\frac{c_H}{d} = 1$ г-атом/см³ (где c_H — поверхностная концентрация в г-ат/см²), а за конечное — при давлении атомного водорода в газовой фазе, равном 1 атм; d — диаметр атома водорода, равный 0,76 Å; I_H — ионизационный потенциал свободного Н-атома; W — свободная энергия гидратации протона; φ_e — работа выхода электрона с данного металла; E — свободная энергия перехода адсорбированного Н атома с катода в двойной электрический слой, причем за исходное стандартное состояние адсорбированного водорода, как и выше, принято его состояние при объемной концентрации в адсорбированном слое $\frac{c_H}{d} = 1$ г-атом/см³, а за конечное — H_3O^+-ионы в растворе, в котором измеряется потенциал данного катода и обратимого водородного электрода.

---

* Отсутствие такого равновесия настолько ясно оговорено в наших статьях, что вызывает недоумение следующее утверждение в «Ответе» А. Н. Фрумкина с сотр. «Согласно основному предположению теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова о том, что в ходе электролиза осуществляется равновесие (?) [1] между величиной перенапряжения η, равновесным потенциалом атомарного водорода при атмосферном давлении E_a и величиной p_H (равновесное давление атомарного водорода.— *Н. К.*), выраженной в атмосферах, существует соотношение

$$\eta = -E_a + \frac{RT}{F}\ln p_H,$$

не зависящее от природы металла.

Это утверждение вдвойне вызывает недоумение: во-первых, потому, что оно приписывает мне и Н. И. Некрасову «основное положение» о равновесии, диаметрально противоположное действительно высказанному в нашей работе; и, во-вторых, потому, что «равновесие между перенапряжением, потенциалом и давление» (?) представляет несуществующее явление в науке, которая знает равновесия между состояниями, но не между математическими величинами или функциями. А. Н. Фрумкину и сотр. следует разъяснить смысл подобного «равновесия». Не берясь полностью расшифровать мысль этих авторов, так странно выраженную, можно лишь догадаться, что здесь речь идет о равновесии между поляризуемым катодом и атомарным водородом. Но так как подобное «равновесие» как раз не допускается нашей теорией, то все выводы из такого предположения не имеют к ней никакого отношения.

Поэтому все расчеты А. Н. Фрумкина с сотр., основанные на адсорбционном уравнении на стр. 1120, а также на уравнениях (7), (8), (9), являются ошибочными. Некоторые из этих расчетов будут рассмотрены особо.

При выражении всех величин в электрон-вольтах величина E численно выражает в вольтах электрохимический потенциал адсорбированных Н-атомов. Отсюда может быть получено выражение для равновесного потенциала (E) катода, содержащего в адсорбционном слое Н-атомы при поверхностной концентрации c_H *.

Однако, «для того чтобы найти изменение свободной энергии (т. е. величину E), необходимо установить характер функции, которая выражает концентрационный член химического потенциала гидрида» (MeH). Было принято, что эта функция такая же, как для идеального газа, т. е., «что адсорбированный водород может рассматриваться как идеальный газ, который занимает объем, равный объему гидрида на поверхности катода; очевидно, этот объем выразится через произведение см² на диаметр Н-атома». «Тогда химический потенциал гидрида выразится:

$$\Pi_H = RT \ln \frac{c_H}{d} + f''_H \tag{3}$$

(Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов [3], стр. 530). Для простейшего случая получим

$$E = W + \varphi_e - I_H - \varphi_{MeH} + RT \ln \frac{c_H}{d \cdot c_{H_3O^+}}. \tag{4}$$

«Это выражение» [уравнение (4)], указывается в следующей нашей работе с В. В. Монблановой ([5], 1935 г., стр. 313), «выведено в предположении, что химический потенциал Н-атомов, адсорбированных на электроде, выражается той же функцией $\Pi = \Pi_0 + RT \ln c_H$, что и для свободного идеального газа. Очевидно, это есть только первое приближение: опыт и соображения теоретического порядка заставляют ввести корректив и представить Π в виде следующей функции:

$$\Pi = \Pi_0 + RT \ln c_H^n, \tag{5}$$

откуда

$$E = E_0 - \varphi_{MeH} + nRT \ln c_H. \tag{6}$$

Здесь n — некоторое положительное число, равное или большее единицы; для многих случаев $n \approx 2$».

В работе с Ю. М. Гольдфельдом [6] (1937—1941 гг.), посвященной исследованию сил отталкивания в адсорбционном слое, этот вопрос был уточнен, и было дано следующее выражение для химического потенциала адсорбированного газа, подчиняющегося уравнению состояния:

$$\left(P - \frac{\alpha}{s^2}\right)(s - \Omega) = RT, \tag{7}$$

т. е. учитывающего отталкивательные силы между молекулами:

$$\Pi_r = \Pi_0 - \varphi_0 + RT \ln \frac{c}{1 - \Omega c} \cdot e^{\alpha c}. \tag{8}$$

Для не очень больших заполнений это выражение принимает следующий вид:

$$\Pi_r = \Pi_0 - \varphi_0 + RT \ln c e^{\alpha c}, \tag{9}$$

где φ_0 — энергия адсорбционной связи [аналогичная величине φ_{MeH} в уравнении (4)], α — коэффициент отталкивания в адсорбционном слое. «Величину $f = ce^{\alpha c}$ можно рассматривать как летучесть (или активность)

---

* В наших прежних работах применялись разные обозначения и стандартные состояния. Здесь они все унифицированы и уточнены. Не уточнены только стандартные состояния для I_H, W и φ_e, так как они все равно выпадают из конечных уравнений.

адсорбированного газа, а величину $\gamma = e^{\alpha c}$ — как коэффициент активности или летучести. Однако в отличие от коэффициентов летучести газов и коэффициентов активностей ионов

$$\gamma > 1 \text{ и } \ln \gamma > 0 \tag{10}$$

(так как α — положительная константа), что является физически ясным следствием наличия отталкивательных сил в адсорбционном слое».

«Нам представляется вероятным, что многие термодинамические аномалии адсорбированных газов могут быть объяснены на основе вышеизложенных соображений. Например, аномально быстрый рост электрохимических потенциалов водорода на некоторых катодах с увеличением плотности тока (т. е. с увеличением концентрации адсорбированных на них атомов водорода), потребовавший введение в член $\ln c$ множителя α, равного приблизительно двум, может быть сведен к величине γ, равной в данном случае приблизительно kc» ([6], стр. 267—68).

В работе 1946 г. [4] снова отмечается влияние на электрокатализ и перенапряжение отталкивательных сил между адсорбированными на катоде Н-атомами.

«С увеличением плотности поляризующего тока должен появиться дополнительный эффект, связанный с тем, что средняя энергия связи адсорбированной частицы, — в том числе Н-атомов с катодом — падает по мере насыщения адсорбционного слоя из-за усиления отталкивательных взаимодействий адсорбированных частиц». «Этим и объясняется, что восстановительная активность катодного водорода обычно сильно растет с плотностью тока; по этой же причине с повышением плотности тока происходит и ускоренный рост перенапряжения (пропорционально логарифму 2-й и даже более высокой степени плотности тока)» ([4], стр. 662).

Из приведенного ясно видно, что принятие для химического потенциала простейшего выражения [уравнение (3)] в нашей первой работе никак не связано с существом нашей теории перенапряжения. Оно является первым приближением, таким же как уравнение идеального газа и так же, как это последнее, нуждается в поправках на реальные свойства адсорбционного слоя, в частности на силы отталкивания *.

---

* Приведенные данные показывают необоснованность утверждения А. Н. Фрумкина с сотр., что «теория Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова не в состоянии объяснить такие важные закономерности, как зависимость перенапряжения от плотности тока»..., так как наша теория, будто бы, обязательно дает для константы b в уравнении Тафеля: $\Delta E = a + b \ln i$ значение $\frac{RT}{F}$ вместо требуемого $2\frac{RT}{F}$ (для металлов с заметным перенапряжением). Как ясно из сказанного, для величины b можно получить значение, отличное от $\frac{RT}{F}$, при учете реальных свойств адсорбированного газа, т. е. отталкивательного взаимодействия в адсорбционном слое.

В своих работах А. Н. Фрумкин вообще сильно переоценивает роль константы b, как критерия механизма перенапряжения. Нужно совершенно четко сказать, что ни одна теория перенапряжения, в том числе теория замедленного разряда, не дает дедуктивным путем для b значение $2\frac{RT}{F}$, объяснить же это значение a posteriori адсорбционная теория перенапряжения способна не в меньшей мере, чем теория замедленного разряда. Вопрос в значительной мере сводится к тому, что мы еще не имеем возможности заранее предсказывать, какой степенью c_H^n будет определяться химический потенциал поляризуемого катода. Поэтому правильней всего брать экспериментальное значение n, как это и сделано в моей работе с Н. И. Некрасовым при вычислении энергии связи Pt—H и Hg—H (см. ниже).

Ряд совершенно ошибочных расчетов А. Н. Фрумкина с сотр. в их «Ответе» основан именно на том, что ими всюду берется заведомо неверное значение для константы b.

Подобные расчеты никак не связаны с нашей теорией, никогда нами не производились и являются совершенно беспредметными.

В соответствии со сказанным в выражении химического потенциала адсорбированного на катоде водорода нами в следующих работах была введена n-ая степень концентрации Н-атомов [уравнение (5) 1935 г.], откуда полное выражение для потенциала поляризуемого катода получает форму уравнения:

$$E = W + \varphi_e - I_H - \varphi_{MeH} + nRT \ln \frac{c_H}{d} - RT \ln c_{H_3O^+} \qquad (11)$$

(в уравнении, данном в 1935 г., все члены, не включающие c_H и φ_{MeH}, объединены в константе E_0).

Комбинируя это уравнение с полученным нами для обратимого водородного электрода ((3), стр. 530, уравнение [2]):

$$E_{обр} = W + \varphi_e - I_H - \frac{D_{H_2}}{2} - RT \ln c_{H_3O^+},$$

получим следующее выражение для величины водородного перенапряжения *:

$$\Delta E = E - E_{обр} = \Delta E_0 - \varphi_{MeH} + nRT \ln \frac{c_H}{d} = \frac{D_{H_2}}{2} - \varphi_{MeH} + nRT \ln \frac{c_H}{d}, \qquad (12)$$

где

$$\Delta E_0 = \frac{D_{H_2}}{2} = 2{,}1 \text{ eV}^{**}$$

выражает свободную энергию образования Н-атома из $^1/_2$ молекулы H_2 при стандартных условиях ($p_H = p_{H_2} = 1$ атм).

Главной особенностью уравнения (12) является то, что оно выражает величину водородного перенапряжения не только как функцию поверхностной концентрации Н-атомов (c_H), но и как функцию энергии адсорбционной связи Н-атомов с поляризуемым катодом φ_{MeH}.

Этим впервые был точно установлен физический параметр, выражающий зависимость водородного перенапряжения от природы катода: чем меньше энергия адсорбционной связи Н-атомов с поляризуемым катодом, тем больше величина перенапряжения. Это правило широко оправдывается на всем электрохимическом материале и, наряду с уравнением Тафеля, является наиболее общей закономерностью в области катодного перенапряжения ***. Нужно подчеркнуть, что наша концепция и полученное на ее основе уравнение (12) принципиально отличаются от так называемой рекомбинационной или каталитической теории перенапряжения, выдвинутой и развитой рядом исследователей (Тафель, Бонгофер, Райдил и др.). Это уже было отмечено в первой статье 1930 г. и подчеркнуто в ряде других работ.

«Несмотря на ее правдоподобность, каталитическая (рекомбинационная) гипотеза, доведенная до своего логического конца, приводит к ряду противоречий и несообразностей. Ее главнейший недостаток состоит в том, что она не учитывает энергию связи Н-атомов с поверхностью ме-

* Величина φ_e выхода электрона должна сократиться из окончательного выражения для ΔE даже в случае различных металлов, так как разность $\varphi'_e - \varphi''_e$, как было нами показано, точно компенсируется контактным потенциалом.

** С точностью до сотой электрон-вольта.

*** В дальнейшем будет показано, что этому правилу подчиняется и кислородное перенапряжение с заменой энергии связи Ме — Н на Ме — О.

талла, полагая ее не зависимой от материала катода, и поэтому разницу в перенапряжении относит на счет концентрации водородных атомов. Отсюда следует маловероятный результат, что на металлах, хорошо адсорбирующих водород, как Pt, Pd, Ni, Fe, концентрация H-атомов меньше, чем на свинце, цинке или ртути» (Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов [3], стр. 529).

«Так как при катодной поляризации водород принудительно высаживается током на любые точки поверхности то средняя энергия связи катодного водорода должна быть значительно ниже, чем у естественно адсорбированного.

Естественная (активированная) адсорбция водорода сопровождается диссоциацией на H-атомы:

$$\mathrm{Me}\,| + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{Me}\,|^{\mathrm{H}}_{\mathrm{H}} - D_{\mathrm{H_2}} + 2\varphi_{\mathrm{MeH}}\,. \qquad (14)$$

Поэтому она будет происходить лишь на тех участках поверхности, для которых сумма энергий связи с H-атомами $\varphi^{\mathrm{I}}_{\mathrm{MeH}} + \varphi^{\mathrm{II}}_{\mathrm{MeH}} = 2\varphi_{\mathrm{MeH}}$ будет достаточно компенсировать энергию диссоциации водородной молекулы. Чтобы такая адсорбция шла при обычной температуре, разность этих величин не должна превышать 15—20 ккал. т. е. энергия активации адсорбции:

$$\varepsilon_{\text{адс}} \approx D_{\mathrm{H_2}} + 2\varphi_{\mathrm{MeH}} \approx 15 - 20 \text{ ккал} \;\text{ и }\; 2\varphi_{\mathrm{MeH}} \approx 80 - 85 \text{ ккал}.$$

Поляризация катода не связана таким энергетическим условием и поэтому:

$$\underset{\substack{\text{катодная}\\ \text{поляризация}}}{\varphi_{\mathrm{MeH}}} < \underset{\substack{\text{естественная}\\ \text{адсорбция}}}{\varphi^{0}_{\mathrm{MeH}}}\,. \qquad (15)$$

«Этот фундаментальный факт имеет решающее значение для свойства катодного водорода: им определяется величина перенапряжения, которая, в основном, создается не столько за счет большой концентрации H-атомов на поляризуемом катоде сравнительно с равновесным электродом (как это считается в теории Тафеля), сколько именно за счет пониженной энергии связи * [4], стр. 653—654)».

В соответствии с той определяющей ролью, которую наша концепция отводит энергии адсорбционной связи H-атомов с катодом, теорию,

---

* А. Н. Фрумкин с сотр. по поводу нашей теории пишут: «Возникновение перенапряжения (т. е. сдвиг потенциала в отрицательную сторону) связывается, таким образом, с увеличением поверхностей концентрации атомарного водорода, происходящим вследствие того, что процесс удаления избыточных адсорбированных атомов с поверхности электрода протекает с ограниченной скоростью».

Как видно из сравнения с нашим текстом, авторы «Ответа» исказили четко сформулированные положения адсорбционной теории перенапряжения. Как ясно из сказанного, потенциал катода зависит не только и не столько от величины концентрации H-атомов, сколько от энергии их адсорбционной связи, т. е. от того, как эти атомы нанесены на металл — естественной или принудительной адсорбцией. Их утверждение, что обратимость реакции разряда H_3O^+-ионов и замедленность уд ления адсорбированных H атомов с катода «противоречит богатому опытному материалу по кинетике выделения водорода, накопленному в течение нескольких десятилетий работах главным образом советских электрохимиков, (подразумеваются А. Н. Фрумкин с сотр.) является чисто голословным.

Наоборот, можно с категоричностью утверждать, что не существует ни одного опытного факта, однозначно доказывающего отсутствие процесса ионизации адсорбированных H-атомов на поляризуемом катоде и также однозначно доказывающего заторможенность разрядки H_3O^+-ионов. Также нет ни одного серьезного теоретического аргумента, чтобы из огромного числа поверхностных процессов ионной рекомбинации, не нуждающихся в энергии активации, выделить один случай — разряд H_3O^+-ионов и выделить его этой особенностью.

Большая энергия дегидратации H_3O^+-иона при переходе в притов не является к этому основанием, так как, во-первых, процесс разряда H_2O^+-иона

развитую мною и Н. И. Некрасовым, правильней всего назвать **адсорбционной теорией перенапряжения.**

Из сказанного следует, что основной причиной перенапряжения, по адсорбционной теории, является усиленный переход адсорбированных Н-атомов с поляризуемого катода в двойной слой за счет пониженной энергии связи Me — H и повышенной концентрации:

$$MeH + H_2O \rightarrow Me\ominus + H_3O^+.$$

Нужно подчеркнуть, что этот процесс, так же как и эмиссия Н-атомов, облегчается понижением энергии связи MeH. Поэтому он особенно интенсивен у катодов «предельной группы» (см. ниже). Является ли написанный переход вполне равновесным, т. е. отвечает ли измеряемый потенциал катода точно химическому потенциалу адсорбированных Н-атомов, или несколько не достигает этого предельного уровня, — это не является принципиальным вопросом теории. Анализ показывает, что рассмотрение написанного перехода, как равновесного, стоит в общем согласии с опытом. Но всякое химическое равновесие есть частный случай кинетики. Поэтому адсорбционная теория вполне допускает кинетическое рассмотрение вышеуказанного перехода адсорбированного водорода в ион гидроксония для выяснения элементарного механизма этого процесса. Это будет сделано в дальнейшем. Адсорбционная теория перенапряжения позволяет объяснить основную совокупность фактов и прежде всего наблюдающуюся последовательность металлов в ряду перенапряжения*:

Электрокаталитическая активность →

Перенапряжение →

Pt, Pd, Fe, Ni, Cu, Ag, Sn, Zn, Cd, Hg, Tl, Pb. (17)

(Cd, Hg, Tl, Pb — «Предельная группа» катодов)

← Энергия связи Me — H

← Нормальная каталитическая активность

а также ряд основных явлений в области электродных процессов: параллельность ряда перенапряжения с рядом электрокатализа и обратность с каталитическим (гидрогенизационным) рядом металлов; необычайно легкую диффузионную проницаемость некоторых металлов для катодного водорода, обращение действия ядов на электродные процессы, т. е. их активирующее действие на электрокатализ и электродиффузию, и связь этих эффектов с перенапряжением.

Но прежде чем переходить к этим приложениям теории, которые даются дальше, необходимо остановиться на методах оценки величины энергии связи в ряду перенапряжения**.

$$Me\ominus + H_3O^+ \xrightarrow{I} MeH_3O \xrightarrow{II} MeH + H_2O \qquad (16)$$

является экзоэнергетическим и, во-вторых, разряд возможен, как это было указано мною, В. П. Лебедевым и Ю. В. Филипповым [7], не до Me — H атома, а до Me — H_3O комплекса. Этот комплекс 1) либо снова переходит в H_3O^+ ион, создавая таким образом, осцилляцию в системе $Me\ominus + H_3O^+ \rightleftarrows MeH_3O$; 2) либо испаряется в раствор в виде оксониевого комплекса H_3O, дающего реакцию на атомный водород; 3) либо рекомбинирует с дегидратацией в молекулу H_2.

* Указанные величины возрастают по ряду в направлении стрелки.

** Этот вопрос составляет также один из основных пунктов критики А. Н. Фрумкина с сотр.

Энергия адсорбционной связи Ме—Н в ряду перенапряжения

Энергия связи для платинированной платины

Я остановлюсь подробнее на определении этой величины, в основном, для двух крайних концов ряда — платинированной платины и ртути, для которых оценку можно произвести как из величины перенапряжения, так и из других независимых данных.

Для платинированной платины (катод с наименьшим перенапряжением) величина перенапряжения выразится

$$\Delta E = \frac{D_{H_2}}{2} - \varphi_{Pt \cdot H} + 0{,}06 \lg \frac{0{,}5 \cdot 10^{-8}}{0{,}76 \cdot 10^{-8}}, \tag{18}$$

так как для этого случая $n = 1$ и заполнение поверхности водородом для таких металлов близко к полуатомарному слою. Так как перенапряжение на платинированной платине очень мало (порядка нескольких сотых вольт), то можно положить

$$\Delta E \approx 0{,}02 = 2{,}1 - \varphi_{Pt \cdot H} - 0{,}01, \tag{19}$$

откуда

$$\varphi_{Pt \cdot H} \approx 2{,}07 eV \approx 48 \text{ ккал}. \tag{20}$$

Термохимическое изучение адсорбции водорода на платине показывает, что тепловой эффект адсорбции в этом случае весьма мал — несколько больших калорий на 1 г-ат. водорода (например у Б. П. Майдановской и Б. П. Брунса $\simeq 5$ ккал/г-атом. Н), а так как водород при этом диссоциирует на два адсорбированных атома:

$$Pt + H_2 \rightarrow Pt_H^H - U_{H_2} + 2U_{Pt \cdot H}, \tag{21}$$

то отсюда для полной энергии связи $U_{Pt \cdot H}$ получим ~ 57 ккал *.

При учете неизбежной разницы между величиной полной и свободной энергии связи схождение величин, полученное на основании нашей теории и опыта, нужно признать достаточно хорошим. Этот расчет может быть уточнен.

Руководствуясь установленной энтропийной правильностью [8], согласно которой прирост стандартного значения энтропии на одну появляющуюся при реакции газовую г-молекулу при самых различных процессах составляет в среднем 23, е. э. можем найти из полной энергии ($U_{Pt \cdot H}$): процесса **: $Pt \cdot H \rightarrow Pt + H - 57$ ккал, его свободную энергию, т. е. величину $\varphi_{Pt \cdot H}$.

Имеем: $\varphi_{Pt \cdot H} = U_{Pt \cdot H} - T\Delta s_{Pt \cdot H} \approx 57$ ккал — 6,9 ккал $\simeq 50$ ккал, что

---

* Символом U здесь обозначены полные энергии соответствующих процессов диссоциации молекулы H_2 и разрыва связи Ме—Н.

** Адсорбционный слой Н-атомов на платине, из-за большой энергии связи и плотной упаковки приближается к двумерному твердому или жидкому телу. На катодах с малой энергией связи и слабым заполнением поверхности Н атомами адсорбционный слой, по энтропийным характеристикам, приближается к двумерному газу (о подвижности атомов в таких слоях см. вторую часть статьи).

весьма хорошо совпадает с значением 48 ккал, вычисленным из потенциала платинированной платины*.

Энергия связи в «предельной группе» катодов

Для ртутного и других аналогичных катодов расчет затрудняется тем, что величина c_H здесь не может быть оценена заранее. Мною и Н. И. Некрасовым уже в первой работе примерным расчетом было показано, что она во всяком случае мала, хотя ряд неизбежных допущений не позволяет рассматривать подобные расчеты иначе как приближенные.

На помощь здесь приходит весьма важный факт существования предельной величины перенапряжения, отмеченной уже в нашей первой работе. Это выражается в том, что если в направлении понижения перенапряжения мы можем идти вплоть до нуля (платинированная платина, малая плотность тока), то в направлении его повышения наблюдается отчетливое существование верхней границы, которая достигается группой металлов с малым сродством к водороду:

Металл		Sn	Cd	Pb	Hg	
Перенапряжение		1,15	1,22	1,27	1,30	(по Тафелю)

Металл	Zn	Cd	Hg	Tl	Pb	
Перенепряжение (константа a)	1,24	1,40	1,404	1,55	1,56	(по данным А. Н. Фрумкина с сотр.)

Несмотря на некоторые численные расхождения и перестановку отдельных металлов (обычная картина при сопоставлении данных разных авторов по перенапряжению), явление предела выражено вполне отчетливо **.

Этот важный факт, не имеющий объяснения в других теориях перенапряжения, находит ясное истолкование в рамках адсорбционной теории.

Для металлов с достаточно малой энергией связи, образующих такую «предельную группу» катодов, практически весь токоотвод осуществляется через испарение H-атомов с электрода (об этом подробно см. II часть), т. е.

$$i = i_{\text{эмисс}} = 96540\, \nu_H c_H e^{-\frac{\varphi_{MeH}}{RT}} \frac{A}{\text{см}^2}. \tag{22}$$

* По поводу нашего значения $\varphi_{Pt \cdot H} \approx 50$ ккал. А. Н. Фрумкин с сотр. пишут, что оно «несомненно занижено» и приводят вычисленное из данных Майдановской и Б. П. Брунса значение полной энергии 57 ккал (оно приведено и у нас), которое эти авторы, «пренебрегая зависимостью от температуры», т. е. энтропией, полагают равным $\varphi_{Pt \cdot H}$. Однако при процессах, идущих с увеличением числа свободных частиц, пренебрегать энтропией нельзя, не идя на значительную ошибку. Как видно, учет энтропийного члена приводит к весьма хорошему согласию опыта и расчета и показывает неосновательность замечания А. Н. Фрумкина с сотр. о «несомненной заниженности» нашего значения.

** А. Н. Фрумкин с сотр. в своем «Ответе» отвергают существование «предельной группы» катодов, ссылаясь на свои данные, приведенные нами выше, и утверждают, что «перенапряжение на этих металлах существенно различно, что несовместимо с предположениями Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова». Считая от Cd до Pb (Zn вообще часто выпадает и у разных авторов занимает разное место в ряду перенапряжения), перенапряжение в этом ряду растет всего на 0,16 V, т. е. на 11%.

При такой разнице считать перенапряжение в этой группе металлов «существенно различным» вряд ли основательно. Но здесь важны не филологические разграничения, а два основных факта: первый, что не существуют (по нашей теории и не могут существовать) металлы с перенапряжением (константой a) больше того предельного значения, которое отвечает условию $\varphi_{MeH} \to 0$ и составляет 1,5—1,6 V; и второй, что четыре последних члена ряда уже довольно близко подходят к этому пределу, располагаясь в интервале величин перенапряжения всего $\sim 0,16$ V; следовательно, у них энергия связи Me — H мала и варьирует примерно в пределах этих же $\sim 0,15$ eV. Этих двух фактов достаточно для нашего анализа.

Зависимость между перенапряжением и прочностью решетки металла, установленная в настоящей работе (см. ниже), еще с новой стороны подкрепляет факт существования «предельной группы» катодов.

Отсюда

$$c_{H} = \frac{i}{96540 \cdot \nu_{H}} e^{\frac{\varphi_{MeH}}{RT}} \frac{\text{г ат.}}{\text{см}^2}. \tag{23}$$

Откуда перенапряжение выразится:

$$\Delta E = \frac{D_H}{2} + 2RT \ln \frac{10^{-5} \cdot 10^8}{0{,}96 \cdot 0{,}76 \cdot \nu_H} + \varphi_{MeH} + 2RT \ln i \tag{24}$$

И так как $\frac{D_{H_2}}{2} = 2{,}1$ eV, то

$$\Delta E = \underbrace{2{,}1 + 0{,}12 \lg \frac{1{,}4 \cdot 10^8}{\nu_H} + \varphi_{MeH}}_{a} + \underbrace{0{,}12}_{b} \lg i. \tag{25}$$

Отсюда величина a для предельной группы катодов определится

$$a_{(\text{пред. гр.})} = 2{,}48 + \varphi_{MeH} - 0{,}12 \lg \nu_H. \tag{26}$$

Для частотного члена ν_H следует положить значения от 10^{11} до 10^{13}, и отсюда:

$$a_{(\text{пред. гр.})} = 2{,}48 - \begin{cases} 1{,}32 \\ 1{,}56 \end{cases} + \varphi_{MeH} = \begin{cases} 1{,}16 \\ 0{,}92 \end{cases} + \varphi_{MeH}. \tag{27}$$

Так как для ртути $\varphi_{MeH} \approx 8{,}5$ ккал $\approx 0{,}37$ eV (см. ниже), то получаем следующие значения константы a для ртутного катода (примерно и для предельной группы металлов):

$$a_{Hg} \approx 1{,}29 \div 1{,}53 \text{ V},$$

в то время как опыт дает для ртути значения a от 1,29 до 1,41 V *.

---

* При этом расчете мы брали для константы b, как всегда, экспериментальное значение $\left(\text{т. е. } 2\frac{RT}{0{,}4343} = 0{,}12 \text{ eV}\right)$. Таким образом химический потенциал гидрида включает квадрат концентрации: $RT \ln c_H^2$, а скорость испарения H атомов — первую степень [уравнение (22)]; отсюда в выражение перенапряжения для «предельной группы» катодов, т. е. тех, у которых токоотвод, в основном, осуществляется через испарение H атомов, попадает величина φ_{MeH} с положительным знаком [уравнения (24), (25)]. Таким образом получается, что сначала на основном диапазоне металлов увеличение энергии связи понижает перенапряжение, а в конце ряда (в «предельной группе» катодов) начинает его увеличивать.

Этот интересный вывод как будто получает подтверждение на опыте (данные здесь пока еще недостаточны для твердого заключения); так, по данным А. Н. Фрумкина и сотр., а также Кнобеля, максимум перенапряжения в «предельной группе» катодов приходится не на ртути — металле (по-видимому, с наименьшей энергией связи Me — H), а на свинце. Это же косвенно подтверждается и зависимостью перенапряжения от прочности решетки катода (см. ниже). Впрочем, окончательный вывод, повторяем, следует отложить до получения уточненных данных по перенапряжению и по энергии связи.

Если взять «теоретическое» значение константы b, т. е. 0,058 V, то для «предельной группы» катодов (с токоотводом через испарение H атомов) получается независимость перенапряжения от энергии связи; это легко получить, подставив c_H из уравнения (23) в уравнение (12) для ΔE. Получим:

$$\Delta E_{\text{пред.}} = 2{,}1 + 0{,}06 \lg \frac{1{,}4 \cdot 10^8}{\nu_H} + 0{,}06 \lg i, \tag{28}$$

откуда

$$\lim a = 2{,}29 - 0{,}06 \lg \nu_H.$$

Считая ν_H, как прежде, от 10^{11} до 10^{13}, получим значение константы a в «предельной группе» катодов:

$$\lim a = 1{,}52 \div 1{,}63 \text{ V}.$$

Как видно, расчет a для «предельной группы катодов» и по теоретической константе b дает также согласные с опытом результаты (опытные значения a в этой группе колеблются от $1{,}4 \div 1{,}56$ V), но уже без зависимости от природы металла.

Как видно, согласие весьма хорошее.

Проделанный расчет можно легко видоизменить таким образом, чтобы из опытного значения перенапряжения (или константы a) определить энергию связи Me — H для катодов «предельной группы».

Используя средние экспериментальные значения константы a (А. Н. Фрумкина с сотр. и Тафеля, см. табл. 3), получим значения свободной энергии связи φ_{MeH}, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Металл	Средняя константа a в вольтах	Границы φ_{MeH} в eV ($\nu_H = 10^{11} \div 10^{13}$)	Среднее φ_{MeH} ккал
Cd	1,37	0,21÷0,45	7,6
Hg	1,41	0,25÷0,50	8,5
Pb	1,48	0,32÷0,57	9,2
Tl *	$<$1,55	$<$ (0,39÷0,64)	$<$ 11,7

* См. примечание к табл. 3.

Полученные расчетные результаты могут быть сопоставлены со спектроскопическими данными для летучих гидридов ртути и кадмия и показывают с ними весьма хорошее согласие.

Так, по данным Шпонер, энергия диссоциации этих гидридов соответственно равна:

$$\begin{aligned} HgH_{(газ)} &\rightarrow Hg_{(пар)} + H - 0{,}37 \text{ eV (или } 8{,}5 \text{ ккал)}, \\ CdH_{(газ)} &\rightarrow Cd_{(пар)} + H - 0{,}67 \text{ eV (или } 15{,}4 \text{ ккал)}. \end{aligned} \tag{29}$$

Энергия связи для $(HgH)_{ж}$ и $(CdH)_{тв}$, рассчитанная из величины перенапряжения, колеблется от 5 до 12 ккал, т. е. лежит как раз вблизи экспериментальных цифр *.

Таким образом, энергия связи φ_{MeH} для катодов предельной группы с высоким перенапряжением весьма мала и заключена в интервале от 7,6 до 11,7 ккал; для ртути она лежит между 6 и 12 ккал. Ниже это значение будет уточнено.

А. Н. Фрумкин с сотр. в своем «Ответе» пытаются отделаться от этого важного экспериментального факта путем совершенно неубедительного, не подкрепленного ни опытом, ни расчетом утверждения о необходимости упрочнения связи Me — H в конденсированной фазе.

«Этим опровергается последний довод, приводимый Кобозевым в пользу значения $\varphi_{MeH} = 10$ ккал для ртути» — заключают авторы эту часть своей критики. Мы сейчас покажем полную неосновательность и ошибочность приведенного утверждения.

Вопрос о соотношении энергии связи в газообразной и конденсированной фазах рассмотрен в одной из наших работ [6] при помощи кругового процесса, причем показано, что упрочнение или разрыхление связи при конденсации зависит от разности энергий испарения исходной и конечной фаз.

* Из дальнейшего видно, что здесь не должно быть точного совпадения из-за различия агрегатных состояний.

Применительно к гидриду ртути этот круговой процесс напишется так:

$$\begin{array}{ccc} (HgH)_{ж} & \xrightarrow{-\varphi_{HgH_{ж}}} & (Hg)_{ж} + H \\ \uparrow +\lambda_{HgH} & & \downarrow -\lambda_{Hg} \\ HgH_{газ} & \xleftarrow{+\varphi_{HgH(газ)}} & Hg_{пар} + H \end{array} \qquad (30)$$

Здесь $\varphi_{HgH(ж)}$ — энергия связи Н-атома с жидкой ртутью; $\varphi_{HgH(газ)}$ — то же для парообразной ртути, λ_{Hg} — теплота испарения ртути; λ_{HgH} — теплота испарения гидрида ртути. Откуда:

$$\varphi_{HgH_{ж}} = \varphi_{HgH_{газ}} + (\lambda_{HgH} - \lambda_{Hg}). \qquad (31)$$

Из этого уравнения видно, что энергия связи (например, гидридов) упрочняется при конденсации только в том случае, если их теплота испарения больше, чем у исходного металла (вообще элемента), т. е. если гидрид менее летуч, чем исходный элемент.

Такое упрочнение связи, действительно, имеет место для солеобразных гидридов Li, Na, K, значительно менее летучих, чем сами металлы.

Наоборот, у всех летучих гидридов (фосфора, серы, кремния, теллура и др.) энергия связи в конденсированной фазе гидрида всегда меньше, чем в парообразной.

Гидрид ртути (также Zn, Cd, Ag, Au и др.) относится к соединениям, значительно более летучим, чем исходный металл; поэтому для него должно выполняться соотношение:

$$\varphi_{HgH_{ж}} < \varphi_{HgH_{газ}}. \qquad (32)$$

Следовательно, спектроскопическое значение 8,5 ккал представляет верхнюю границу энергии связи Н-атома с ртутным катодом *.

---

* Этот бесспорный вывод, основанный на 1-м начале, опровергает все расчеты А. Н. Фрумкина с сотр., имеющие целью получить для ртути большее значение энергии связи Ме — Н. К сожалению, эти авторы не заметили противоречия своих рассуждений с 1-м началом и те несообразности, к которым это приводит. Например, они считают, что полученное ими значение энергии связи — $(Hg - H)_{ж}$, равное 27 ккал, «вероятно, не очень сильно отличается от истинного»... (стр. 1122, примечание). Но если взять эту величину, то для теплоты испарения летучего гидрида ртути получим при 20° С около 25 ккал, а при температуре кипения ртути около 33 ккал. Такие теплоты испарения, как легко убедиться, просмотрев соответствующие таблицы, отвечают температурам кипения от 700° до 1300° С. Трудно предположить, чтобы А. Н. Фрумкин с сотр. всерьез решились наделить подобными свойствами летучий гидрид ртути.

Другие значения φ_{HgH}, которые вычисляют А. Н. Фрумкин с сотр. (19 и 33 ккал), лежат около тех же 27 ккал и являются ошибочными по тем же причинам.

Интересно все же установить, каким образом эти авторы получили такие явно неправдоподобные величины. Как об этом говорилось в примечании к стр. 115, дело здесь в том, что А. Н. Фрумкин с сотр. при своих расчетах всюду берут не действительные значения b, меняющееся в ряду перенапряжения от $\frac{RT}{F}$ — для платинированной платины до $\frac{2RT}{F}$ для металлов со значительным перенапряжением, а наименьшее значение $\left(\frac{RT}{F}\right)$, которое они считают вытекающим из нашей теории.

Из сказанного выше ясно, что это значение в нашей теории не имеет никакого «сакраментального» характера и есть просто результат первого приближения, впоследствии уточненного. Поэтому наши численные расчеты всюду производятся по экспериментальным значениям b. Вызывает удивление, что А. Н. Фрумкин с сотр. упорно игнорируют это обстоятельство, неоднократно указанное в наших

Имея в виду соотношения (31) — (32), можем написать следующий ряд энергий связи Me—H спектроскопически изученных гидридов, взятых в конденсированной фазе (табл. 2)

На рис. 1 перенапряжение (константа a) отложено, как функция энергии связи приведенных гидридов в газовой фазе.

Таблица 2

Металл	Энергия связи Me—H в конденсир. фазе в ккал
Cu	< 73,6
Ag	< 52,9
Zn	< 23,0
Cd	< 15,7
Hg	< 8,5

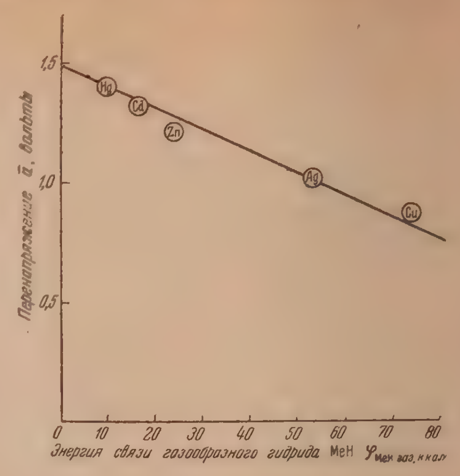


Рис. 1.

Как видно, перенапряжение, действительно, является отчетливо выраженной линейно убывающей функцией $\varphi_{Me\ H}$, как это и требуется адсорбционной теорией перенапряжения *.

Атомарно-водородный электрод и верхняя граница перенапряжения

Представим металл, практически не рекомбинирующий атомный водород вследствие очень малой энергии связи, следовательно, и адсорбции. К такому идеальному катоду с $\varphi_{MeH} = 0$, повидимому, в наибольшей степени приближается ртуть. Представим, далее, атмосферу атомного водорода (поддерживающуюся каким-либо внешним источником энергии, — безразлично каким, — например, электрическим разрядом), в контакте

работах (см. выше), и производят расчет за расчетом заведомо фиктивного характера. В этом отношении особенно показательно примечание, где А. Н. Фрумкин с сотр. производят вычисление перенапряжения на ртути при плотности тока $i = 10^{-3} \frac{A}{см^2}$ с вдвое меньшей константой b (т. е. 0,06) и удивляются, что получают завышенное значение перенапряжения, приблизительно на 0,5 V (1,59 вместо 1,06 V). Если взять правильное значение $b = 0,12$, то, как легко видеть, получается нужное значение перенапряжения, 0,99 V. «При этом расчете Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, повидимому, однако, не учли, что значение коэффициента перед логарифмом в уравнении (a), полученное ими, в два раза меньше опытного», говорится там же.

Эти авторы не замечают, что я и Н. И. Некрасов именно учли расхождение опытного и теоретического коэффициентов и, отчетливо представляя условный характер этого теоретического значения, основанного на указанных выше упрощениях (они отмечены уже в первой работе), приняли при расчете правильный, т. е. удвоенный коэффициент.

Далее А. Н. Фрумкин с сотр., продолжая свой заведомо фиктивный расчет, естественно, получают абсурдный результат, что будто бы по нашей теории требуется плотность поляризующего тока в 10^7 A/см² см² (?!), чтобы получить опытные значения перенапряжения. К сожалению, многие расчеты этих авторов носят подобный характер.

* Наклон этой прямой преуменьшен из-за преувеличенности значений Me — за счет газообразного состояния гидридов.

с которой и с соответствующим электролитом находится указанный катод. Тогда потенциал такого обратимого атомарно-водородного электрода, $E_{ат}$, при давлении Н-атомов, равном 1 атм, будет выше молекулярно-водородного электрода $E_{мол}$ наполовину стандартной свободной энергии диссоциации молекулы H_2: *

$$\Delta E_a = E_{ат} - E_{мол} \doteq \frac{D_{H_2}}{2} = 2{,}1 \text{ V}. \tag{33}$$

С другой стороны, по нашей теории этой величине должна быть равна константа ΔE_0 в уравнении (12). Легко видеть, что константа ΔE_0 выражает максимально возможную величину водородного перенапряжения, т. е. перенапряжение катода, у которого $\varphi_{MeH} = 0$ и концентрация Н-атомов в адсорбционном слое $\frac{c_H}{d} = 1$, т. е. отвечает полному моноатомарному покрытию:

$$\Delta E_{макс} = \Delta E_0 \doteq \Delta E_a = \frac{D_{H_2}}{2} = 2{,}1 \text{ V}. \tag{34}$$

«Следовательно, перенапряжение имеет определенные границы: электродный потенциал всегда располагается между $E_{ат}$ и $E_{мол}$; причем одна часть металлов лежит ближе к «молекулярному» (Pt, Ni, Fe), а другая — к «атомарному водородному электроду» (Sn, Zn, Cd, Pb, Hg). Таким образом потенциал адсорбированных водородных атомов (гидридов) располагается между энергетическими уровнями свободного атома водорода и молекулы H_2» ([3], стр. 541—542)

Следствием существования верхней границы перенапряжения является уже разобранное выше наличие верхней границы величины a, равной приблизительно 1,5 V.

Эти факты имеют большое принципиальное значение для теории перенапряжения, причем ни рекомбинационная теория, ни теория замедленного разряда неспособны их объяснить.

В самом деле, ничто не мешает допустить, что на каком-нибудь катоде (индивидуальном металле или сплаве) энергия активации разряда H_3O^+-ионов будет столь значительна, что потребует компенсирующего перенапряжения не в 1,3, а, например, в 2 или 3V. Нужно отметить, что энергия активации не обязана изменяться параллельно с полной энергией акта разряда H_3O^+-иона; поэтому понижение энергии связи Me—H, термодинамически облегчающее разряд и, аналогично, затрудняющее обратный процесс — переход адсорбированных Н-атомов в двойной слой, в общем случае, не обязано также непосредственно отражаться на перенапряжении, как в нашей теории **.

* Напомним, что все энергетические величины у нас выражены в электрон-вольтах и поэтому входят в выражения для потенциала без переводного множителя.

** В теории замедленного разряда Эрдей-Груц и Фольмера энергия активации разряда H_3O^+-ионов, а следовательно, и перенапряжение не зависят от природы катода. Таким образом, эта теория не объясняет основную закономерность, установленную мною и Н. Н. Некрасовым для перенапряжения: чем меньше энергия связи φ_{MeH}, тем выше перенапряжение.

Чтобы исправить этот крупный недостаток теории Хориути и Поланьи [9], допустили, что адсорбционный потенциал (энергия связи Me—H) облегчает разряд, уменьшая его энергию активации на величину φ_{MeH}. Путем весьма спорных и мало обоснованных рассуждений им удалось получить уравнение нашего типа:

$$\Delta E = \Delta E_0 - \varphi_{MeH}.$$

По существу работа Поланьи и Хориути представляет простую подгонку теории замедленного разряда к найденной нами закономерности, так как никакой обяза-

Фундаментальное значение имеет тот факт, что адсорбционная теория способна выразить перенапряжение в виде одинаковой функции для всех металлов, — с малым, средним и большим перенапряжением, — следующего вида:

$$\Delta E = \Delta E_0 - \varphi_{\text{MeH}} + nRT \ln \frac{c_{\text{H}}}{d},$$

причем значение параметра ΔE_0 должно быть постоянным во всем ряду перенапряжения и равняться $\frac{D_{\text{H}_2}}{2}$.

Подтверждение этого принципиального вывода имеет большое, даже решающее значение для теории перенапряжения. Его проверка может быть произведена на примере крайних членов ряда — платинированной платины и ртути, для которых энергия связи — (с некоторым приближением $\approx 0{,}1 - 0{,}15$ eV), известна из независимых (термодинамических и спектроскопических) данных.

Этот расчет представляет как бы обращение ранее сделанного для φ_{MeH}.

Будем исходить из величин перенапряжения для обычных плотностей поляризующего тока, например 0,01 А/см². Для платинированной платины перенапряжение при этих условиях близко к нулю ($\sim 0{,}02$ V), а концентрация Н-атомов составляет около полуатомного слоя (около $0{,}5 \cdot 10^{-8}$ г.-ат./см² и, следовательно, логарифмический член $0{,}06 \lg \frac{0{,}5 \cdot 10^{-8}}{0{,}76 \cdot 10^{-8}}$ также близок к нулю. Тогда

$$\Delta E \approx \Delta E_0 - \varphi_{\text{Pt. H}} \approx 0, \tag{35}$$

и так как $\varphi_{\text{Pt. H}} \approx 50$ ккал $= 2{,}17$ eV, то

$$\Delta E_{0\,(\text{Pt})} \simeq \varphi_{\text{Pt. H}} = 2{,}17 \text{ eV}. \tag{36}$$

Для катодов «предельной группы» ΔE_0 на основании уравнения (24) определится

$$\Delta E_0 = \Delta E_{(\text{пред. гр.})} - 0{,}38 - \varphi_{\text{MeH}} - 0{,}12 \lg i + 0{,}12 \lg \nu_{\text{H}}. \tag{37}$$

Так как для ртутного катода перенапряжение при 0,01 А/см² по последним данным (А. Н. Фрумкина с сотр.) составляет 1,17 V (по более же ранним данным Райдила — 1,10 V, т. е. близкую величину), а энергия связи $\varphi_{\text{HgH}} \sim 0{,}37$ eV, или 8,5 ккал (не более!), то, подставляя эти значения в уравнение (57), получим (для ν_{H} от 10^{11} до 10^{13}):

$$\Delta E_{0\,(\text{Hg})} = \text{от } 1{,}98 \text{ до } 2{,}2 \text{ eV, в среднем } \Delta E_{0\,(\text{Hg})} = 2{,}1 \text{ eV}. \tag{38}$$

Как видно, для ΔE_0 получается весьма хорошее схождение при вычислении из перенапряжения таких, совершенно различных по своим электрохимическим свойствам, металлов, как платинированная платина и ртуть. При этом вычисляемое значение ΔE_0, в среднем равное 2,13 eV, почти точно совпадает с теоретической величиной, т. е. с «перенапряжением» атомарно-водородного электрода, равного свободной энергии диссоциации $^1/_2$ молекулы H_2 (2,1 eV).

тельности в подобном влиянии энергии связи Ме — Н на разряд не существует, и если бы наша закономерность не была известна, то с тем же основанием можно было бы видоизменить все рассуждения Поланьи и Гориути, или же оставить первоначальную схему Фольмера.

Характерно, что Поланьи и Гориути не сослались на нашу работу с Н. И. Некрасовым, делая вид, что наша закономерность им не известна и что они будто бы открывают ее впервые «дедуктивным» путем. Удивительно, что подобная статья, нарушающая приоритет отечественных ученых, могла появиться в советском журнале Acta Physicochimica URSS.

Приведенный расчет дает исключительно веское подтверждение адсорбционной теории перенапряжения. Он показывает, что перенапряжение на всех металлах имеет общий механизм — усиленную эмиссию H_3O^+-ионов с поляризуемого катода в двойной слой вследствие пониженной энергии связи Me — H и повышенной концентрации адсорбированных Н-атомов, что оно определяется общим основным параметром — энергией связи Me — H и лимитируется общей величиной — потенциалом атомарно водородного электрода.

Подчеркнем, что теория замедленного разряда не объясняет различия в константе a для разных металлов и тем более не способна теоретически предсказать ее значение и предельную величину водородного перенапряжения.

В той же редакции, которую теория перенапряжения получила в работах А. Н. Фрумкина с сотр., подобное определение невозможно и принципиально, так как перенапряжение, по этим авторам, не имеет общего механизма: для «предельной группы» катодов (Zn, Cd, Hg, Pb, Tl) оно обязано замедленному разряду H_3O^+-ионов, а для металлов 8-й группы (Pt, Pd, Ni, Fe) — замедленности рекомбинационного процесса.

Ясно, что если бы это действительно было так и не существовало общего механизма перенапряжения, то наше уравнение (12) не могло бы охватить все группы катодов, и расчет по разным катодам не мог бы дать для ΔE_0 значения, хорошо согласующегося между собой и с теоретической величиной.

Водородное перенапряжение и энергетические характеристики катодов

Дальнейшее развитие изложенных здесь представлений приводит к установлению важных зависимостей между перенапряжением и энергетическими характеристиками катодов — прочностью решетки катода (энергией металлической связи) и работой выхода электрона с катода (энергией электронной связи).

Перенапряжение и прочность решетки

Анализ показывает, что водородное перенапряжение отчетливо растет в ряду металлов с уменьшением прочности их решетки, т. е. с понижением теплоты плавления и испарения.

В табл. 3 приведены эти данные: перенапряжение (константа a по данным двух групп исследователей: А. Н. Фрумкина с сотр. [10] и Тафеля [11]) вместе с теплотами плавления и испарения металлов *.

На рис. 2 и 3 даны графики, изображающие зависимость перенапряжения от теплоты плавления и испарения металлов. Для интервала от пла-

---

* Для энергии связи Me — Me, т. е. теплот испарения, в основном использованы данные Зейтца (Физика металлов, ОГИЗ. 1947); недостающие величины дополнены по справочнику. Величины a по данным А. Н. Фрумкина [10] с сотр. использованы непосредственно. Из данных Тафеля [11] константа a вычислена из значения перенапряжения при 0,1 А/см² путем прибавления к экспериментальным величинам (кроме платинированной платины) — 0,12 $\lg i$, т. е. 0,12 V. Обе группа значений показывают удовлетворительное схождение.

Мы использовали данные именно этих авторов потому, что из них наиболее надежно может быть получена константа a. У А. Н. Фрумкина с сотр. она дана как таковая, из данных Тафеля ее можно вычислить путем сравнительно близкой экстраполяции (от 0,1 до 1 А/см²). Для металлов с значительным перенапряжением экстраполяция данных Хиклинга и Сольта [12] и Бокриза [13] также возможна и дает хорошее схождение с данными А. Н. Фрумкина с сотр. и Тафеля.

тины до металлов «предельной группы» эта зависимость может быть довольно точно выражена в линейной форме:

$$\bar{a}\text{-перенапряжение} = \begin{cases} 2{,}20 - 0{,}40\ \lambda_{\text{исп}} \\ 2{,}00 - 9\ \lambda_{\text{пл}} \end{cases} \tag{39}$$

($\lambda_{\text{исп}}$ и $\lambda_{\text{пл}}$ выражены в электрон-вольтах).

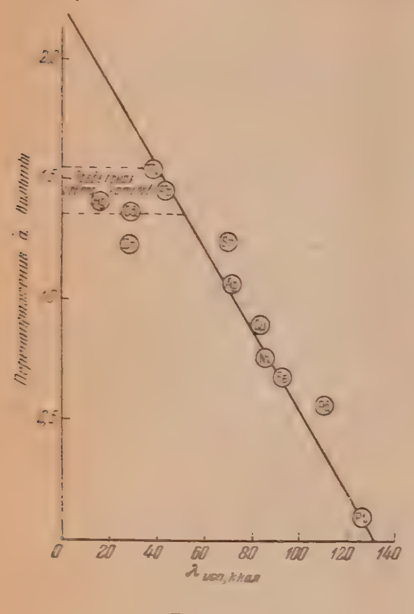


Рис. 2

Рис. 3

Начиная с «предельной группы», прямая „$a - \lambda_{\text{исп}}$“ дает изгиб и упирается в предельную область значений $a \approx 1{,}4 - 1{,}5$ V, уже слабо зависящую от прочности решетки катода.

В этой области намечается тенденция к образованию максимума величины a, лежащего при $\lambda_{\text{исп}} \approx 40$ ккал (свинец, таллий) или при $\lambda_{\text{пл}} \approx 1 - 1{,}3$ ккал (для тех же металлов). Повидимому, этот максимум связан с существованием оптимума перенапряжения при некоторой величине энергии связи Me — H, отмеченного выше.

Физический смысл уравнений (39) может быть понят на основе нашей теории: для металлов, лежащих в интервале Pt — Ag, основным механизмом удаления водорода с катода при достаточной плотности тока является электрохимическая рекомбинация

$$\text{Me}^{\text{H}}_{\ominus} + H_3O^+ \rightarrow \text{Me} + H_2 + H_2O,$$

создающая на поляризуемом катоде предельное заполнение, равно приблизительно полуатомарному слою H-атомов. Тогда членом $nRT \ln \frac{c_{\text{H}}}{d}$ можно пренебречь [ср. уравнение (12)] и для константы a в таком ряду металлов получим выражение:

$$a \approx \frac{D_{H_2}}{2} - \varphi_{\text{MeH}} = 2{,}1 - \varphi_{\text{MeH}}.$$

Сравнивая это выражение с уравнениями (39), видим что постоянный член 2,00—2,20 V, в среднем 2,1 V, должен выражать в электрон-вольтах $\frac{D_{H_2}}{2} = 2{,}1$ eV (как видно, согласие полученной величины с тео-

рией здесь весьма хорошее), вторые же члены должны выражать эффективную энергию связи Me — H*, отвечающую данным условиям поляризации. Таким образом:

$$\varphi_{MeH} \approx \begin{cases} 0{,}4\ \lambda_{исп}, \\ 9\ \ \lambda_{пл}. \end{cases} \qquad (40)$$

В табл. 3 даны φ_{MeH}, вычисленные из теплот испарения и плавления металлов. За исключением отдельных выпадений, получаются два ряда довольно близких величин**. В той же таблице даны средние значения $\overline{\varphi}_{MeH}$ вместе со средними величинами перенапряжения (в виде константы $\overline{a}$), а на рис. 4 построен соответствующий график $\overline{a}$ по $\overline{\varphi}_{MeH}$. Этот «калибрационный график» позволяет почти для всего ряда металлов по величине перенапряжения определить эффективную энергию связи Me — H. Заметное отступление показывает только ртуть***. Сравнение рассчитанных значений φ_{MeH} с опытными данными показывает удовлетворительное согласие. Например, для $\varphi_{Pt.H}$ опыт дает 48 ккал, расчет 46,5 ккал; для CdH энергия связи должна быть меньше 15,7 ккал, расчет дает 13,5 ккал; аналогично φ_{ZnH} должно быть меньше 23 ккал, рассчитанное же значение составляет 16 ккал. Для ртути расчет энергии связи Hg.H из $\lambda_{пл}$ дает 5 ккал, а из $\lambda_{исп}$ — 5,8 ккал****.

Установленное соотношение между энергией металлической связи (Me — Me) и энергией связи (Me — H) для катодно-адсорбированного водорода может быть истолковано на основе теории твердого тела. Здесь можно ограничиться указанием, что «металлизация» адсорбированного H-атома, т. е. образование двумерного сплава (Me + H) «типа внедрения», вполне вяжется со свойствами водородного атома — с его положением в периодической системе Д. И. Менделеева, его металлическими свойствами, слабым электронным сродством и небольшим атомным радиусом.

Все эти свойства приводят к тому, что адсорбционная связь Me — H приобретает «металлический» характер и определяется прочностью решетки металлического адсорбента, составляя в среднем ~40% от этой последней величины*****.

---

* По смыслу расчета именно свободную энергию.

** Так как на рис. 2 большая часть металлов «предельной группы» лежит вне линейной зависимости, то для этих катодов φ_{MeH} вычислены из теплот плавления (рис. 3), где линейная зависимость сохраняется до конца ряда.

*** Для ртути это отступление, повидимому, носит закономерный характер в связи с прохождением перенапряжения через максимум при некоторой величине энергии связи. По смыслу уравнений (24), (27) это отступление от общей прямой должно идти за счет первого члена уравнения (39), а не за счет углового коэффициента. Подтверждением этого является хорошее совпадение значений энергии связи HgH, вычисленных из $\lambda_{исп}$ и $\lambda_{пл}$.

**** Из величин $\varphi_{HgH\,(г)}$ (8,5 ккал), $\varphi_{HgH\,(ж)}$ ($\simeq$ 6 ккал) и теплоты испарения ртути можно определить теплоту испарения гидрида ртути; она оказывается равной 12,1 ккал, против 14,6 ккал для ртути. Это соотношение стоит в согласии с заметно большей летучестью гидрида ртути, в противоположность той неприемлемо большой величине для $\lambda_{исп\,(гидр)}$ (25—33 ккал), к которому приводят ошибочные расчеты А. Н. Фрумкина с сотр.

***** В недавнее время Н. Е. Хомутовым [14] была установлена связь между величиной перенапряжения водорода и кислорода и параметрами решетки металлов. Наименьшее водородное перенапряжение отвечает группе металлов с межатомными расстояниями 2,74—2,76 Å (Mo, Pt, W, Rh). Легко убедиться, что именно этой группе отвечает наибольшая прочность решетки, т. е. наивысшие теплоты испарения (от 115 до 176 ккал) и плавления (от 4,7 до 8,4 ккал). Прямая зависимость между перенапряжением и сжимаемостью металлов, найденная А. К. Лоренцем [15], находит простое объяснение в том что ряд сжимаемости металлов почти точно обратен ряду прочности их решетки ($\lambda_{исп.}$ $\lambda_{пл}$), т. е. ряду энергии связи Me—H.

Перенапряжение и работа выхода электрона

В табл. 3 сопоставлены величины перенапряжения в виде константы a и работа выхода электрона с катода, φ_e:, на рис. 5 эта зависимость **изображена графически.**

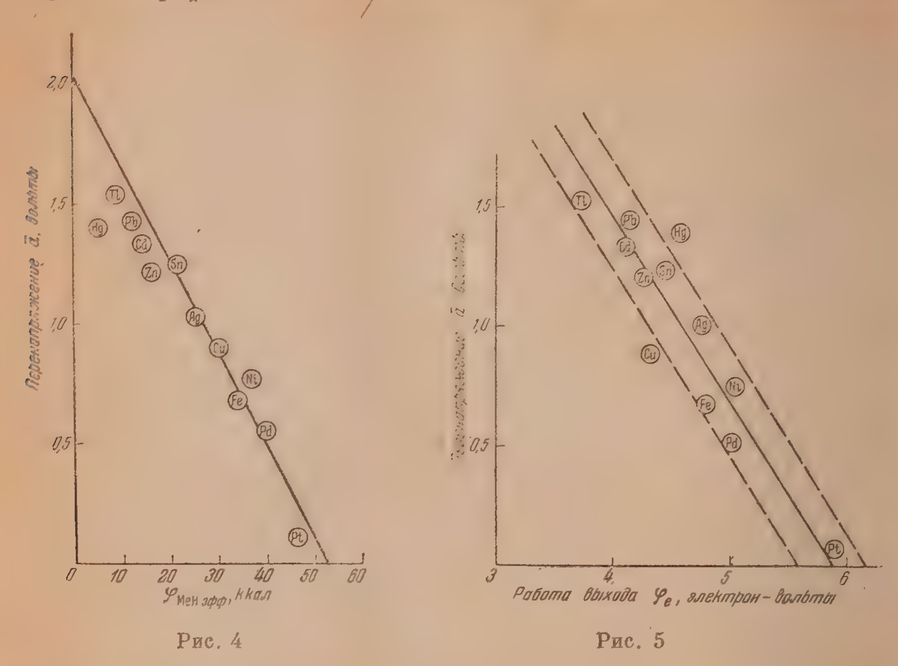


Рис. 4 Рис. 5

Хотя разброс точек здесь заметно, больший, чем на графике зависимости a от $\lambda_{исп}$ и $\lambda_{пл}$, но и на рис. 5 наличие линейного характера зависимости несомненно. Уравнение „полосы" на рис. 5 следующее:

$$a \approx \left\{ \begin{matrix} 4{,}3 \\ 4{,}7 \end{matrix} - 0{,}77\varphi_e. \right\} \mathrm{V} \tag{41}$$

Очевидно, что $0{,}77\,\varphi_e$ не может выражать энергию связи Me — H, так как условию $\varphi_{MeH} \rightarrow 0$ должно отвечать $a \rightarrow \frac{D_{H_2}}{2} = 2.1^*$ eV и, кроме того, φ_e по физическому смыслу не может равняться нулю.

Чтобы найти зависимость между φ_{MeH} и φ_e, нужно представить уравнение (40) в следующем виде:

$$a \approx 2.1 - \left\{ \begin{matrix} 0{,}77\,(\varphi_e - 2{,}9) \\ 0{,}77\,(\varphi_e - 3{,}4) \end{matrix} \right. \mathrm{V}, \tag{42}$$

---

* Эта экстраполяция относится к группе металлов (Pt—Ag), для которых справедливо уравнение (40). Для «предельной группы» катодо $\lim a$ (при $\varphi_{MeH} \rightarrow 0$) имеет значение $\sim 1{,}5$ (см. выше). Уменьшение этой величины $\sim$ на 0,6 V против $\frac{D_{H_2}}{2}$ относится за счет малой концентрации адсорбированных H-атомов на таких катодах $\left(c_H \text{ составляет около } 10^{-13}\ \frac{\text{г-ат}}{\text{см}^2}\text{, а степень заполнения около } 10^{-5}\right)$.

Таблица 3

Металл	Перенапряжение, средняя константа $\bar{a}$, вольт	Теплота испарения $\lambda_{исп}$, $\frac{ккал}{г\text{-}ат.}$	Теплота плавления $\lambda_{пл}$, $\frac{ккал}{г\text{-}ат}$	Работа выхода электрона φ_e eV	φ_{MeH} ккал			
					$0{,}4\cdot\lambda_{исп}$	$9\cdot\lambda_{пл}$	Средн. $\bar{\varphi}_{MeH}$	
Pt . . .	0,09	127	4,7	5,9***	51	42	46,5	
Pd . . .	0,53	110	4,12	5,0	44	36	40**	
Fe . . .	0,70	94	3,7	4,8	38	33	35,5	
Ni . . .	0,77	85	4,3	5,0	34	39	36,5	
Cu . . .	0,91	81,2	3,1	4,3	32	28	30	
Ag . . .	1,05	68	2,72	4,7	27	24	25,5	
Sn . . .	1,27	68	1,69	4,4	27	15	21	
Zn . . .	1,24	27,4	1,8	4,2	—	16	16	
Cd . . .	1,37	26,8	1,52	4,1	—	13,5	13,5	«Предельная группа» катодов
Hg . . .	1,41	14,6	0,56	4,5	—	(< 8,5) 5,0	~6	
Tl * . .	< 1,55	38,8	1,03	3,7	—	9,3	9,3	
Pb . . .	1,48	42	1,31	4,1	—	11,7	11,7	

* Величина для Tl не усреднена и должна считаться завышенной по сравнению с другими, так как перенапряжение у А. Н. Фрумкина с сотр. всюду несколько выше, чем у Тафеля.

** Эта величина относится к палладию, насыщенному водородом, т. е. находящемуся в состоянии повышенного перенапряжения.

*** Для платины φ_e колеблется в пределах 5,4—6,4 eV; приведено среднее значение.

откуда

$$\varphi_{MeH} \approx \begin{cases} 0{,}77\,(\varphi_e - 2{,}9) \\ 0{,}77\,(\varphi_e - 3{,}4) \end{cases} \text{eV; в среднем } \varphi_{MeH} = 0{,}77\,(\varphi_e - 3{,}15)\,\text{eV}.$$

Анализ показывает, что для металлов с большой работой выхода и, следовательно, с большой величиной φ_{MeH} (где вариация второго члена сказывается сравнительно мало) уравнение (43) даст правильные значения для энергии связи Ме—Н (табл. 4).

Таблица 4

Металл	Энергия связи Ме—Н (ккал)			
	Из термохимии	Из $\lambda_{исп}$ и $\lambda_{пл}$	Из φ_e	Из перенапряжения
Pt	50	46,5	42—53	48
Pd	—	40	28—37	—
Fe	—	35,5	25—34	—
Ni	—	36,5	28—37	—
Cu	—	30	16—25	—
Ag	—	25,	23—32	—
Sn	—	21	18—26	—

Более подробный анализ зависимости между φ_{MeH} и φ_e будет дан позже.

Здесь укажем только, что испарение металлического и адсорбированного водородного атома с какого-либо элемента металлической поверхно-

сти (грань, кант, угол) в качестве существенного элемента, очевидно включает работу выхода электрона с той же поверхности.

Этот процесс может быть представлен так:

$$\begin{matrix} \ominus & & \ominus \\ Me^+ & & Me^+ \\ \ominus\, H^+ & \longrightarrow & \ominus\, H^+, \\ Me^+ & & Me^+ \\ \ominus & & \ominus \end{matrix} \qquad (44)$$

т. е. испаряющийся атом (безразлично металла или водорода) проходит через стадию диполя, обращенного отрицательным концом (электроном) к положительным остаткам металлической решетки.

Таким образом, работа испарения (десорбции) металлического или водородного атома представляет работу выхода электрона с поверхности металла, частично компенсированную отталкиванием положительного конца диполя.

Установленная зависимость между a, φ_{Me-H}, φ_{Me-Me} и φ_e имеет существенное значение для построения общей теории водородного перенапряжения *.

Формы катодного водорода

Приведенные данные по энергии адсорбционной связи H-атомов показывают, что эта величина очень сильно варьирует в ряду перенапряжения, от ~ 50 ккал для платинированной платины до ~ 6 ккал для ртутного катода. Это позволяет предвидеть ряд явлений и понять ряд особенностей в свойствах катодного водорода на разных металлах.

Теоретический анализ десорбционных процессов на поляризуемом катоде, проведенный сначала в моей работе с Н. И. Некрасовым [3] и уточненный в работе В. В. Монблановой [4], показал, что водород, десорбируемый с катодов, обладающих заметным перенапряжением, может не отвечать термодинамически равновесной форме нормальных молекул H_2, но представлять широкий спектр активных состояний, от колебательно-возбужденных молекул H_2' до свободных H-атомов. Атомарный водород образуется в результате непосредственного испарения H-атомов или H_3O-комплексов с поляризуемого катода в раствор [см. уравнение (22)]. Образование же возбужденных молекул H_2' обязано тому, что благодаря пониженной энергии связи при поляризации сравнительно с естественной

---

* Естественно, что существование линейной зависимости между a и φ_{Me-Me} (т. е. $\lambda_{исп}$ и $\lambda_{пл}$), а также φ_e, означает существование линейной зависимости между φ_{Me-Me} и φ_e и между $\lambda_{исп}$ и $\lambda_{пл}$.

Это действительно имеет место.

Уравнение «полосы» $\lambda_{исп} - \varphi_e$.

$$\varphi_{Me-Me} \approx \lambda_{исп} \approx \begin{cases} 2(\varphi_e - 2{,}75) \\ 2(\varphi_e - 3{,}5) \end{cases}; \quad \text{в средн.} \simeq 2(\varphi_e - 3{,}12)\ \text{eV}. \qquad (45)$$

Здесь интересно, что компенсирующие члены (вторые члены скобок) практически совпадают для связи Me—Me и Me—H. Это еще раз указывает на общность природы этих связей.

Между $\lambda_{исп}$ и $\lambda_{пл}$ рассмотренных металлов существует отчетливо выраженная линейная зависимость:

$$\text{в среднем:} \quad \lambda_{исп} \approx 22\lambda_{пл}. \qquad (46)$$

Коэффициент этой прямой, как это и должно быть, совпадает с отношением коэффициентов в уравнении (40).

адсорбцией [см. уравнение (15)] рекомбинированные молекулы H_2 имеют возможность отрываться от катода на высших колебательных уровнях.

В общем виде эти эффекты можно характеризовать, как нарушение максвелл-больцмановского равновесного распределения на поляризуемом катоде и в прилежащем к нему слое, за счет постоянного подвода свободной энергии перенапряжения. „Здесь явление до известной степени аналогично газовому разряду, в котором подводимая извне свободная энергия также никогда сразу и полностью не переходит в равновесную тепловую форму, но всегда оставляет следы промежуточных активных форм...“ [(4)].

Очевидно, что наибольшую эмиссию активного, в том числе и атомного, водорода должны показывать катоды с высоким перенапряжением, т. е. с небольшой прочностью решетки, малой работой выхода и отсюда с низкой энергией связи Ме—Н.

При достаточно малой энергии связи (как, например, у ртути) практически весь выскаживаемый током водород испаряется с катода в виде Н-атомов (или H_3O-комплексов).

Этот вывод получил экспериментальное подтверждение в ряде опытов и прежде всего в опытах по электровосстановлению суспензии WO_3 (индикатора на атомный водород) на разных катодах. При этом оказалось, что ряд электровосстановления WO_3 точно повторяет ряд перенапряжения. Этот результат получает ясное истолкование в рамках адсорбционной теории перенапряжения: чем выше перенапряжение катода, тем ниже на нем энергия связи Ме – Н и тем интенсивней идет с него испарение Н-атомов.

Специальными опытами было установлено, что при своем восстановлении суспензия WO_3 практически не оказывает деполяризующего действия на катоды. Следовательно, она „не сдирает“ Н-атомы непосредственно с катода и не образует экранирующего промежуточного электрода, на котором непосредственно, током, выскаживаются Н-атомы (как, например, на перекиси марганца в элементе Якоби — Лекланше)*.

Электровосстановление WO_3 испаряющимся атомарным водородом весьма точно следует за величиной перенапряжения не только по ряду металлов, но и для данного металла при изменении его поверхностных свойств. Например, известно, что у палладия существует два состояния поляризации. Одно характеризуется потенциалом более положительным, чем потенциал обратимого водородного электрода (начало поляризации), и другое, — отвечающее насыщению палладия водородом, — характеризуется заметным перенапряжением (около 0,5V). Изучение электровосстановления WO_3 в этих двух случаях показало, что эмиссия Н-атомов, практически отсутствующая при состоянии низкой поляризации палладия, становится весьма значительной при переходе к состоянию высокой поляризации. Совершенно аналогично действует и отравление платинового катода (сулемой, сероводородом), также повышающее его перенапряжение. Эти явления с точки зрения адсорбционной теории перенапряжения объясняются резким падением энергии связи Н-атомов по мере насыще-

* Именно такой механизм разряда H_3O^+-ионов на частицах суспензии WO_3 предлагает А. Н. Фрумкин с сотр. Очевидно, он не совместим с описанными опытами. Он не совместим также с индиферентностью к катодному водороду суспензии такого типичного полупроводника и окислителя, как перекись марганца. Отметим, что в этих опытах отсутствие восстановления MnO_2 констатировалось по отсутствию поглощения катодного водорода, а вовсе не визуально, по неизменности окраски, как думают А. Н. Фрумкин с сотр.

Не повторяя прежних аргументов в пользу образования свободных Н-атомов, укажу только, что если по Фрумкину разряд H_3O^+-ионов идет непосредственно на частичках WO_3, окислительный потенциал которого достаточен для окисления молекулярного водорода, то перенапряжение катода не должно было бы заметно влиять на электровосстановление WO_3. На самом же деле это влияние выражено очень резко.

ния палладия водородом или отравления платины каталитическими ядами, причем здесь в одну сторону действуют три фактора: отравление и заполнение особо-активных мест, снижение φ_{Me-H} из-за эффекта отталкивания Н-атомов в адсорбционном слое и изменение решетки палладия при насыщении водородом.

Адсорбционная теория перенапряжения получила особенно убедительное подтверждение при систематическом изучении действия каталитических ядов на перенапряжение, электрокатализ и электродиффузию водорода. Этот материал будет суммирован в дальнейшем*.

В следующей статье разбирается с точки зрения адсорбционной теории перенапряжения кинетика десорбции водорода с поляризуемых металлов и критически обсуждаются предложенные схемы деполяризации катодов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
8. IX. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 25, 1117, 1951.
2. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 25, 1111, 1951.
3. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, Zeit. f. Elektrochem. 36, 529, 1930.
4. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова и С. В. Кириллова, Журн. физ. химии, 20, 653, 1946.
5. Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 6, 308, 1935.
6. Н. И. Кобозев и Ю. М. Гольдфельд, Журн. физ. химии, 10, 261, 1937; 15, 257, 276, 1941.
7. Н. И. Кобозев, В. П. Лебедев и Ю. В. Филиппов, Ломоносовские чтения 1948 (Московский государственный ун-т).
8. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии 22, стр. 1002, 1948.
9. I. Horiuti u. M. Polanyi, Acta physicochimica URSS, 2, 505, 1935.
10. А. Н. Фрумкин, и Н. А. Аладжалова, Журн. физ. химии, 18, 493, 1944; Н. И. Долин и Б. В. Эршлер, там же, 14, 886, 1940; П. Д. Луковцев, А. Д. Левина и А. Н. Фрумкин, там же, 13, 916, 1939; З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, там же, 13, 1106, 1939; З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, там же, 13, 1435, 1939; 18, 268, 1944; 19, 117, 1945.
11. J. Tafel, Ztschr. phys. Chem., 50, 641, 1905.
12. A. Hickling a. F. W. Salt, Trans. Farad. Soc., 36, 1226, 1940.
13. J. O. M. Bockris, Trans. Farad. Soc., 43, 417, 1947.
14. Н. Е. Хомутов, Журн. физ. химии, 24, 1201, 1950.
15. А. К. Лоренц, Журн. физ. химии, 24, 853, 1950.

---

* В «примечании при корректуре» А. Н. Фрумкин с сотр. ссылаются на работу Мейера и Кантерса (Z. anorg. Chem., 185, 172, 1929:, см. также Fischbeck. ib. 167, 21, 1927), которые нашли «что при катодной поляризации поверхности ртути с нанесенным на нее MnO_2 в 10% H_2SO_4 происходит полное восстановление и растворение этого вещества». Отсюда Фрумкин с сотр. заключает, что «принципиальных различий в поведении WO_3 и MnO_2 действительно не существует». Работа Мейера и Кантерса нам хорошо известна, но непонятно — какое отношение к разбираемому вопросу усмотрели в ней А. Н. Фрумкин с сотр. Ведь в этой работе ясно указывается, что восстановление MnO_2 идет в тесном контакте со ртутью и без поляризующего тока. При этом марганец раскисляется до двухвалентного состояния, а ртуть окисляется, давая основную сернокислую соль.

Таким образом, здесь имеет место окислительно-восстановительный процесс (между двумя тесно соприкасающимися фазами в присутствии раствора серной кислоты), имеющий весьма мало общего с катодным восстановлением свободновзвешенных частиц суспензии. Основное значение имеет установленный нами факт, что хотя перекись марганца является типичным полупроводником, она, взятая в состоянии свободно взвешенной суспензии, практически не восстанавливается на тех катодах (Hg, Pb и др.), на которых легко идет восстановление суспензии WO_3 (индикатора на атомный водород). Таким образом между WO_3 и MnO_2 в отношении их электровосстановления имеется принципиальное различие. Этим опровергается предположение А. Н. Фрумкина с сотр. о прямой связи между электровосстановлением суспензий и их электронной проводимостью и о том, что восстановление частиц WO_3 идет путем непосредственной разрядки на них H_3O^+-ионов. Работа Мейера и Кантерса ровно ничего не меняет в этом выводе.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

К ВОПРОСУ О ПАРАМАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЛОЕВ ЖЕЛЕЗА

(Об ошибочности работы С. Л. Кипермана и М. И. Темкина «Исследование магнитных свойств железо-угольных катализаторов»)

В. Б. Евдокимов, И. Н. Озерецковский и Н. И. Кобозев

Применение магнитных методов к исследованию каталитических систем представляет весьма перспективную область магнетохимии. Особенно важных результатов следует ожидать при изучении ферромагнитных систем и процессов их перехода в парамагнитные с потерей той специальной параллельной ориентации электронных спинов, которая свойственна ферромагнетикам.

Магнитному исследованию катализаторов посвящено уже значительное число работ [1]. Однако за исключением исследования Л. А. Николаева [2], изучившего магнитные свойства разведенных адсорбционных слоев Fё-ионов на угле, эти работы не касаются области нанесенных катализаторов. Между тем системы [каталитически-активное вещество + носитель] представляют особый интерес, так как, согласно теории активных ансамблей [3], в таких системах, по мере концентрирования слоя, осуществляется постепенный переход от отдельных молекул и атомов катализатора к полиатомным ансамблям и, наконец, к кристаллам.

Проследить изменение магнитных свойств при этих переходах составляет одну из основных задач настоящего исследования.

Большой интерес для катализа представляет решение и обратной задачи: на основании изучения магнитных характеристик адсорбционных (нанесенных) катализаторов при различных степенях заполнения установить физическое состояние каталитически-активного вещества (атом, группа атомов, кристалл).

Решение этого вопроса имеет крупное принципиальное значение для теории катализа. Как известно, теория активных ансамблей на основании наблюдаемой на опыте зависимости каталитической активности от степени заполнения носителя активным веществом считает, что каталитически активные центры при гетерогенном катализе относятся к области докристаллических структур и представляют ансамбли из одного, двух или трех, редко четырех атомов, связанных с носителем. В случае железных аммиачных катализаторов активными являются трехатомные ансамбли [Fe_3]: типичным центром гидро- и дегидрогенизации является дуплет [Pt_2], [Pd_2]; обычным центром окисления — единичные атомы (например, [Pt_1]) и т. д.

Изучение многочисленных случаев катализа всюду обнаружило существование активных структур типа ансамблей, относящихся к докристаллической области состояния вещества. Наряду с этим в некоторых случаях были найдены более сложные вторичные активные структуры, видимо лежащие на границе ансамбль — кристалл.

Принципиальный вывод теории активных ансамблей заключается в том, что гетерогенный катализ н е с в я з а н с кристаллическим состоянием вещества как н е о б х о д и м ы м у с л о в и е м, но что действительным носителем каталитической активности являются особые н е б о л ь ш и е г р у п п и р о в к и — а н с а м б л и — из нескольких атомов или ионов, связанных друг с другом и с носителем химическими и адсорбционными силами.

Данные кинетики, результаты рентгеновского, фотометрического, адсорбционного и люминесцентного анализа катализаторов согласно указывают на отсутствие кристаллической фазы при заполнениях носителя каталитическим веществом, отвечающих максимуму его удельной активности.

Магнитный анализ нанесенных катализаторов, проведенный с должной экспериментальной и научной тщательностью, способен дать очень много для решения проблемы: к р и с т а л л и л и а н с а м б л ь?

Это, в первую очередь, относится к катализаторам ферромагнитной природы, так как известно, что ферромагнетизм есть свойство не атомов, а кристаллов, и, кроме того, он легко экспериментально отличим от парамагнетизма, благодаря независимости восприимчивости парамагнетиков и, наоборот, зависимости этой величины для ферромагнетиков от напряженности магнитного поля, а также наличию спонтанной, остаточной намагниченности и гистерезионного цикла у этих последних.

Настоящая статья является началом систематического магнетохимического исследования различных каталитических систем, начиная с типичных ферромагнетиков, в первую очередь, с железных аммиачных катализаторов.

Изучению магнитных свойств нанесенных катализаторов, в связи с вопросом о кристаллическом или атомном состоянии железа, посвящена работа С. Л. Кипермана и М. И. Темкина [4], избравших в качестве объекта исследования железо, нанесенное на уголь разложением $Fe(CO)_5$, изученное Н. И. Кобозевым и Л. Л. Клячко-Гурвичем в качестве аммиачного катализатора [?]. Если бы работа С. Л. Кипермана и М. И. Темкина была выполнена научно корректно и содержала надежные результаты, она могла бы существенно облегчить дальнейшее развитие магнетохимии каталитических систем. К сожалению, это не так. Наоборот, эта работа является вполне сомнительной как с экспериментальной стороны, так со стороны полученных результатов и их теоретической интерпретации. Поэтому, чтобы продуктивно развивать магнетохимию катализаторов, необходимо критически разобрать ошибки, допущенные М. И. Темкиным и С. Л. Киперманом, и установить их источник.

Нужно сказать, что даже до всякой экспериментальной проверки работа С. Л. Кипермана и М. И. Темкина вызывает недоумение как своей методикой, так и полученными результатами и выводами. Прежде всего вызывает недоумение примененный авторами способ подготовки образцов железных катализаторов на угле к магнитным измерениям. Этот способ буквально выглядит так: «*Для исследования магнитных свойств* катализаторы пассивировали по описанному ранее методу (постепенным подпусканием малых доз кислорода.—*Е., О., К.*), выгружали из сосуда и растирали в тонкий порошок» (??!). Неужели М. И. Темкину и С. Л. Киперману неизвестно, что неокисленный железо-аммиачный катализатор, взятый даже в компактном виде, раскаляется из-за окисления на воздухе? Неужели эти авторы думают, что «пассивированием» по М. И. Темкину и В. М. Пыжеву железо-аммиачный катализатор можно предохранить от окисления при таком «методе» приготовления образца, как растирание на воздухе «в тонкий порошок»? Ясно, что М. И. Темкин и С. Л. Киперман не могли получить для своих магнитных измерений ничего другого, кроме какой-либо окиси железа, как это и показали наши проверочные опыты.

Далее спрашивается,— как М. И. Темкин и С. Л. Киперман судили о парамагнетизме или ферромагнетизме испытанных образцов? Измеряли ли они для этого зависимость магнитной восприимчивости (χ) от напряженности поля, определяли ли остаточное намагничивание или гистерезис? Ничего подобного. Все эти классические и единственно надежные способы различения парамагнетиков от ферромагнетиков ими использованы не были. Вместо этого они сравнивали измеренную магнитную восприимчивость (на 1 г железа) своих явно окисленных образцов с вычисленной ими гипотетической величиной парамагнитной восприимчивости свободного атома железа ($1{,}78 \cdot 10^{-4}$ на грамм), и так как она оказалась выше этой расчетной величины, то отсюда был сделан вывод о ферромагнетизме наиболее разведенных слоев железа.

Заменив экспериментально доступный способ установления ферромагнетизма подобным расчетом, авторы даже не задались вопросом,— реальна ли рассчитанная ими величина χ_{Fe} для парамагнитных Fe-атомов в условиях адсорбции таких атомов на угле, и как ведут себя в аналогичных условиях, т. е. при адсорбции на угле, заведомые парамагнетики?

Эти вопросы, естественные для всякого исследования, даже не поставлены в работе М. И. Темкина и С. Л. Кипермана. Игнорируя возможные магнитные особенности изучаемой системы — ферромагнетик на дисперсном адсорбенте, М. И. Темкин и С. Л. Киперман пытались доказать ферромагнетизм, т. е. кристалличность разведенных слоев железа (а отсюда и других металлов) на носителях и этим «опровергнуть» теорию активных ансамблей. При этом авторы пренебрегают элементарнейшими условиями при приготовлении образцов для магнитных измерений, отказываются от общепринятых методов установления ферромагнетизма, упрощают до предела методы расчета, берут в качестве эталона металлическое железо с непонятно малой магнитной восприимчивостью (0,1(?) вместо по меньшей мере 1,0—3,0)*.

* Явная ошибочность χ=0,1, найденная М. И. Темкиным и С. Л. Киперманом для кристаллического железа, видна из следующих магнитных характеристик разных сортов железа.

Сорт железа	Начальная χ_0	Максимальная $\chi_{макс}$
Техническое железо	2,5	41
Электролитическое железо . . .	6,1	152
Карбонильное железо	33	210
Железо, обработанное в водороде	61	2020

Таким образом, М. И. Темкин и С. Л. Киперман допустили ошибку в определении магнитной восприимчивости кристаллического железа (беря даже χ_0, а не $\chi_{макс}$.) до 600 раз и не менее чем в 25 раз.

В результате исследования, проведенного такими методами, М. И. Темкин и С. Л. Киперман получают десяток неправдоподобных значений магнитной восприимчивости, относящихся к неизвестно какой химической форме железа на угле, и делают ряд категорических выводов: «... все образцы катализаторов, вплоть до очень малых степеней заполнения поверхности, ферромагнитны».. «... при уменьшении степени заполнения поверхности величина размеров кристаллов несколько возрастает...» и «... никаких областей миграции по поверхности, отделенных непроходимыми границами, вообще не существует...» «... вывод теории о числе атомов железа в активном ансамбле лишается основания».

Не будем обсуждать эти результаты, так как экспериментальная проверка показала, что М. И. Темкин и С. Л. Киперман не получили ни одной правильной цифры для восприимчивости железа на угле.

Следует подчеркнуть, что ошибочность работы М. И. Темкина и С. Л. Кипермана, повидимому, не связана с самой техникой магнитных измерений, выполненных В. А. Шмаровой и М. А. Лауферовой, которые не несут ответственности за физико-химическую часть работы и ее выводы.

Магнитные свойства адсорбционных слоев железа на угле

Методика приготовления образцов

Образцы катализатора $\frac{\text{Fe}}{\text{уголь}}$ для магнитных исследований готовились двумя способами.

1) Навеска сахарного угля помещалась в коническую колбочку и смачивалась нужным объемом раствора пентакарбонила железа в абсолютном эфире. При температуре 40° при непрерывном встряхивании эфир отгонялся. Слегка влажный порошок угля переносился затем в небольшую V-образную трубочку, на одном из колен которой находился небольшой цилиндрический отросток нужного диаметра и длины, запаянный с внешнего конца (предварительно этот сосудик был тщательно вымыт), которая присоединялась к электролизеру, снабженному приспособлениями для освобождения водорода от следов воды и кислорода. Выходной конец V-образной трубочки был заперт очистительными колонками с силикагелем, едким кали и ловушкой с жидким воздухом. Объем сосудика со всеми присоединениями не превышал 20—30 см³. Включался очень медленный ток водорода, и при комнатной температуре отгонялись остатки эфира. После этого открытый сосудик вносился в печь, нагретую до 170°, в которой пентакарбонил железа разлагался с одновременным окислением. После часа такого нагревания на воздухе включался быстрый ток водорода, и температура повышалась до 400 — 450°. Восстановление велось в течение 8 час. при температуре 400 — 450°. Восстановленный образец пересыпался в атмосфере водорода в отросток, который отпаивался острым пламенем горелки. Такой образец катализатора, запаянный в ампуле, подвергался в дальнейшем магнитным измерениям. Этот метод получения образцов мы называем «кислородным методом».

2) Навеска сахарного угля помещалась непосредственно в V-образную трубочку и смачивалась малым объемом раствора пентакарбонила железа в абсолютном эфире. Пропускался очень медленный ток водорода, и при 40° отгонялся эфир. Затем при медленном протоке водорода температура быстро повышалась до 200°, а на угле происходило бескислородное разложение $Fe(CO)_5$ до металлического железа, как в опытах Л. Л. Клячко-Гурвича и Н. И. Кобозева по синтезу аммиака [3]. Далее температура поднималась до 400—450°, и после 2 час. пропускания водорода нужное количество образца отсыпалось в отросток, который отпаивался, как при первом способе получения, и подвергался магнитным измерениям.

Методика магнитных измерений

Магнитные измерения проводились по методу Фарадея [5] на приборе, сконструированном И. Н. Озерецковским [6]. Конструкция прибора позволяет

а) определять зависимость восприимчивости от напряженности поля от значения, близкого к нулю, примерно до 1800 Ое; промежуточные напряженности поля даются в условных единицах (в градусах поворота магнитного шунта);

б) снимать гистерезисный цикл;

в) измерять магнитную анизотропию тел.

Для снятия магнитной характеристики образец, запаянный в стеклянную ампулу, помещался в точке максимума градиента поля, и измерялась сила закручивания нити, равная

$$f = kD = m\chi H \frac{dH}{dx}, \quad (1)$$

где k — постоянная нити, D — угол закручивания.

Измеряя затем силу закручивания нити для той же точки поля у вещества, магнитная восприимчивость которого известна и равна χ_0, получаем

$$f_0 = kD_0 = m_0\chi_0 H \frac{dH}{dx} \tag{2}$$

и находим, разделив (1) на (2),

$$\chi = \chi_0 \frac{m_0}{m} \cdot \frac{f}{f_0} = \chi_0 \frac{m_0}{m} \cdot \frac{D}{D_0}. \tag{3}$$

За эталон был принят стандартный объем висмута, восприимчивость которого на грамм $\chi_g = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, образец, запаянный в ампулу, градуировался в стандартных точках поля, после чего ампула разрезалась, тщательно мылась и также градуировалась в стандартных точках поля. Угол закручивания чистой ампулы вычитался из угла закручивания ампулы с веществом, и восприимчивость для данного поля определялась по формуле (3).

Результаты

На рис. 1 представлены результаты измерения магнитной восприимчивости на 1 г образца, $\chi_{обр.}$, различных слоев железа на угле в зависимости от напряженности

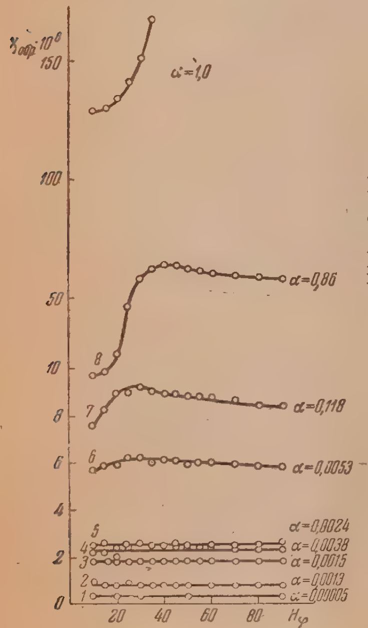


Рис. 1. Зависимость восприимчивости на грамм образца $\frac{\text{Fe}}{\text{уголь}}$ $(\chi_{обр})$ от напряжености поля для различных степеней заполнения. Поле в условных единицах поворота магнитного шунта; $H_{90} \simeq 1800$ Ое.

Верхние две кривые даны в более сжатом масштабе. Начало отсчета смещено вверх по оси ординат

1 — α = 0,0005, *2* α = 0,0013, *3* — α = 0,0015, *4* — α = 0,0038, *5* — α = 0,0024, *6* — α = 0,0053, *7* — α = 0,118, *8* — α = 0,86

магнитного поля. Как видно, до степени заполнения 0,005 (0,1% железа по весу в угле) восприимчивость **н е з а в и с и т о т п о л я**, т. е. образцы $\frac{\text{Fe}}{\text{уголь}}$ со степенями заполнения меньше чем α=0,005, являются типичными парамагнетиками. Только при α = 0,118 (2,2% Fe в угле) начинает намечаться присутствие слабой ферромагнитной компоненты, заметной лишь благодаря большому масштабу нижней части рис. 1 (в масштабе верхней части рис. 1 для α→ 1 она исчезает).

Явный ферромагнетизм обнаруживается при переходе к α, близким к единице (α = 0,86 и α = 1,0, соответственно 13% и 16% Fe по весу в угле). Легко заметить, что полученные результаты дают картину, которая не имеет ничего общего с данными М. И. Темкина и С. Л. Кипермана.

Величины восприимчивостей, рассчитанные на 1 г образца и на 1 г железа, χ_{Fe}, помещены в табл. 1. Там же для сравнения приведены данные М. И. Темкина и С. Л. Ки-

Таблица 1

По данным Евдокимова, Озерецковского, Кобозева						По данным Темкина и Кипермана			χ (Темкин и Киперман) / χ (Евдокимов, Озерецковск. и Кобозев)
		Восприимчивость образца							
		не окисленного		окисленного					
% Fe по весу g	Степень заполнения α	χ на 1 г образца $\chi_{обр} \cdot 10^6$	χ на 1 г Fe $\chi_{Fe} \cdot 10^3$	χ на 1 г образца $\chi_{обр} \cdot 10^6$	χ на 1 г Fe $\alpha_{Fe} \cdot 10^3$	Fe по весу g	Степень заполнения α	χ на 1 г Fe $\chi_{Fe} \cdot 10^3$	
16,0*	1,0	168,0	1,05	—	—	—	—	—	—
13,3	0,86	60,3	0,45	—	—	—	—	—	—
2,2*	0,12	8,7	0,395	38,7	1,75	0,9	0,104	6,5	16,5
0,1*	0,0053	6,0	6,0	32,3	32,3	0,087	0,01	30,0	[illegible],0
0,072*	0,0038	2,3	3,2	20,4	28,3	—	—	—	—
0,046*	0,0024	2,5	5,4	—	—	—	—	—	—
0,028	0,0015	1,8	6,4	6,2	22,0	0,013	0,001[illegible]	19,0	3,0
0,025*	0,0013	0,8	3,2	—	—	—	—	—	6,0
0,001	0,000052	0,33	33,0	1,5	150,0	0,0008	0,00008	225,0	6,0

Уголь $\chi_{на\ грамм} = -0{,}107 \cdot 10^{-6}$ в средн. 7,5

* Образцы, полученные разложением $Fe(CO)_5$ в бескислородных условиях.

пермана для близких степеней заполнения. Обращает внимание тот важный факт, что даже у самых концентрированных образцов, имеющих уже ферромагнитную характеристику ($\alpha = 0{,}86$ и $\alpha = 1{,}0$), величина восприимчивости на 1 г железа далеко не достигает нормальных значений для обычного кристаллического железа, т. е. 1—3 единиц.

Так, например, для образца с $\alpha = 1{,}0$ и 16% железа по весу χ_{Fe} в 1000—3000 раз меньше, чем у обычного железа. Чтобы убедиться в реальности этого результата, были промерены образцы угля с очень малым содержанием порошка обычного железа, полученного из куска мягкого железа при помощи очень мелкого «бархатного» напильника. Подсчетом числа частичек в определенной навеске в поле микроскопа с малым увеличением было установлено, что наличие одной частички такого порошка в 0,02 г угля в среднем эквивалентно степени заполнения $\alpha = 0{,}002$ или примерно 0,045% железа по весу. Для измерения из общей массы отбирались наудачу частицы, добавлялись к 0,02 г угля в пробирке из плексигласа и определялась восприимчивость полученной таким образом «смеси порошка железа с углем». В виде среднего из многих измерений было найдено, что восприимчивость таких образцов равна от $700 \cdot 10^{-6}$ до $1500 \cdot 10^{-6}$ на грамм «смеси» или, при пересчете на грамм железа, от 1 до 3 единиц.

Таким образом эти опыты дают нормальную величину магнитной восприимчивости для кристаллического железа. Отметим, что то же количество адсорбированного железа ($\alpha = 0{,}0024$) обладает восприимчивостью в 300—600 раз меньшей.

Эти результаты с ясностью показывают: 1) что разведенные слои железа на угле полностью парамагнитны и, следовательно, некристалличны; 2) что от некоторой степени заполнения (больше 0,005) начинается появление ферромагнитной, т. е. кристаллической компоненты; 3) но что даже в весьма концентрированных слоях восприимчивость *в тысячи раз меньше*, чем у кристаллического железа, и, следовательно, ферромагнитная, кристаллическая компонента составляет незначительную часть общей массы железа, нанесенного на поверхность угля.

Следовательно, адсорбционные слои железа на угле представляют в основном парамагнитную (атомную) массу с небольшой добавкой ферромагнитной (кристаллической) формы, которая практически равна нулю в области более разведенных слоев и растет по мере их концентрирования.

Можно написать

$$\chi_{Fe} = \underbrace{\gamma_{(ат)}\, \chi_{Fe\,(ат)}}_{\text{парамагнитная компонента}} + \underbrace{\gamma_{(крист)} \chi_{Fe\,(крист)}}_{\text{ферромагнитная компонента}} \qquad (4)$$

где $\chi_{Fe(ат)}$ — восприимчивость парамагнитного атомного железа на 1 г железа; $\chi_{Fe(крист)}$ — восприимчивость ферромагнитного кристаллического железа на 1 г железа;

$\gamma_{ат}=(1-\gamma_{крист})$ — доля железа, находящегося в атомарном состоянии; $\gamma_{крист}$ — доля железа, находящегося в кристаллическом состоянии.

Разделение парамагнитной и ферромагнитной компоненты является обычной задачей магнетохимии и может быть сделано по методу Хонда [7]. Так как парамагнитная компонента не зависит от поля, а ферромагнитная компонента после максимума выражается примерно гиперболической зависимостью от H, т. е., например, $\frac{A}{H}$, где A — некоторая константа, то уравнение (4) перепишется в следующем виде:

$$\chi_{Fe} = \underbrace{\gamma_{(ат)} \cdot \chi_{Fe\,(ат)}}_{\text{парамагнитная компонента}} + \underbrace{\gamma_{Fe\,(крист)} \cdot \frac{A}{H}}_{\text{ферромагнитная компонента}}. \qquad (5)$$

Это уравнение, взятое как функция $1/H$, будет выражать прямую, не проходящую через начало координат. Отрезок на оси ординат даст парамагнитную компоненту. Разность между максимальной восприимчивостью и величиной парамагнитной компоненты даст максимальную величину ферромагнитной компоненты образца. На рис. 2 показано применение этого метода к нашим образцам с отчетливо выраженной ферромагнитностью. Самая верхняя кривая относится к рекристаллизованному образцу $\alpha = 0,118$ (о способах рекристаллизации см. ниже). Из рис. 2 видно, что уравнение (5) хорошо оправдывается. Отсюда можно найти пара- и ферромагнитную компоненту и вычислить процент кристаллического железа в образце по уравнению (6)

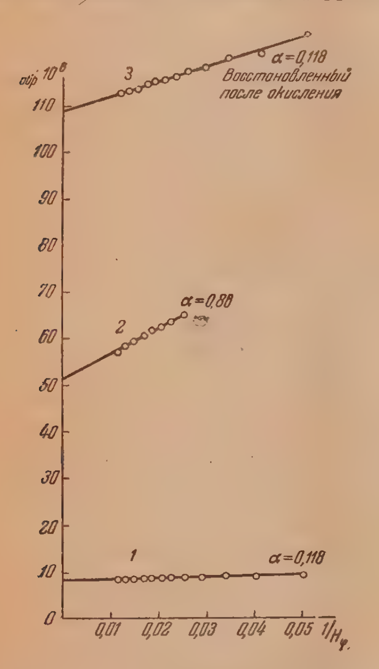


Рис. 2. Определение ферромагнитной компоненты катализаторов по Хонду.

$1 - \alpha = 0,118$, $2 - \alpha = 0,86$, 3 — восстановленный после окисления $\alpha = 0,118$

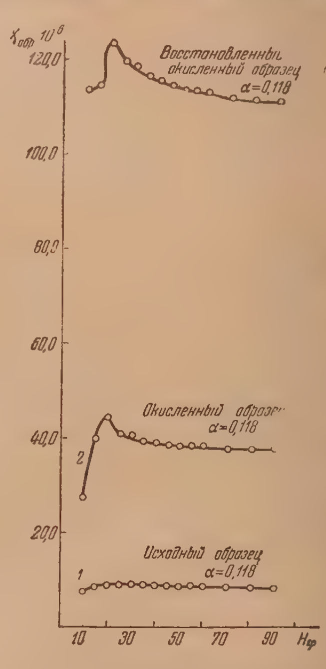


Рис. 3. Влияние окисления на магнитные свойства образца.

1 — исходный образец a; 2 — окисленный образец $б$, 3 — восстановленный окисленный образец $б$ $\alpha = 0,118$, $g = 2,2\%$ Fe по весу

$$\gamma_{Fe\,(крист)}\ \text{в}\,\% = \frac{\chi_{обр.\,макс} - \chi_{пара} \cdot 10^4}{g \cdot 2}, \qquad (6)$$

где g — процент железа в образце, 2 — восприимчивость нормального кристаллического железа.

Как видно, содержание нормального кристаллического железа даже в концентрированных слоях незначительно, т. е. основная масса железа находится в докристаллическом состоянии, в форме атомных ансамблей. Если для восприимчивости кристаллического железа взять даже в сто раз меньшее значение (допуская, на-

Таблица 2

Степень заполнения α	% железа по весу, g	$\chi_{Fe} \cdot 10^6$	$\frac{\chi_{Fe}}{\chi_{обр}}$ %	γ_{Fe} (крист) в %
0,118	2,2	1,2	13	0,0027
0,86	13	14	22	0,006
0,118 (рекрист.)	2,2	17	16	0,04

пример, образование кристаллов железа с аномально малым ферромагнетизмом), то и тогда содержание кристаллической фазы не превысит нескольких процентов. Рекристаллизованный образец, полученный окислением, а затем восстановлением окисленного образца (см. ниже), имеет во много раз (в 15 раз) увеличенное количество кристаллического железа, которое остается все же незначительным.

Сопоставим теперь наши результаты с данными М. И. Темкина и С. Л. Кипермана.

Сравнение показывает, что М. И. Темкин и С. Л. Киперман во всех случаях,

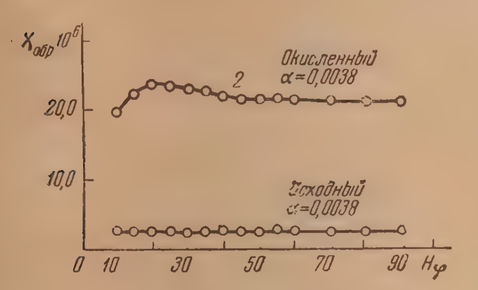


Рис. 4. Влияние окисления на магнитные свойства образца.

α = 0,0038, g = 0,072% Fe по весу
1 — исходный образец;
2 — окисленный образец

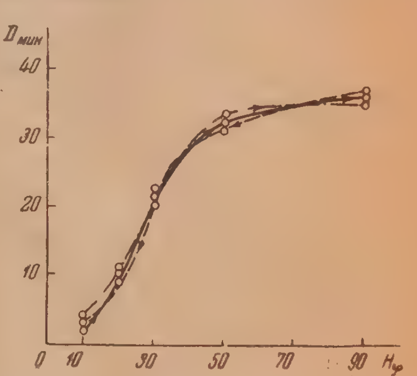


Рис. 5. Угол закручивания нити как функция напряженности поля образца с χ = 0,000052; стрелками показано направление изменения поля

кроме пустого угля, получили сильно завышенные величины магнитной восприимчивости для железа на угле. Их значения превышают наши от 3 до 16,5 раза для сходных концентраций и полей (в среднем в 7,5 раза).

Если учесть, что, с другой стороны, для магнитной восприимчивости кристаллического железа (в смеси железа с угольным порошком) они получили значение, в 10—30 раз меньшее нормального, то отсюда и получается тот неправдоподобный результат, к которому пришли М. И. Темкин и С. Л. Киперман: что магнитная восприимчивость очень разведенного слоя железа (завышенная в среднем в 7,5 раза) превышает восприимчивость кристаллического железного порошка (заниженную в среднем в 20 раз).

Разумеется, допустив ошибку в полтораста раз (!) (7,5·20) в соотношении магнитных восприимчивостей кристаллического железа и железа на угле, можно придти к любым выводам.

Спрашивается, в чем же причина ошибочности результатов М. И. Темкина и С. Л. Кипермана? Ответ на этот вопрос дают наши определения восприимчивости окисленных образцов железа на угле. Оказалось, что окисление образцов железа на угле* не только повышает величину восприимчивости, но и значительно усиливает зависимость восприимчивости от напряженности поля. Эти данные приведены на рис. 3 и 4 и в табл. 1. Данные рис. 3, 4 и табл. 1 указывают на то, что при окислении восприимчивость увеличивается от 3,5 до 9,0 раз, в среднем в 5,5 раза, т. е. почти как раз во столько, во сколько завышены данные М. И. Темкина и С. Л. Кипермана.

---

* Окисление образцов железа на угле производилось подпусканием малых доз кислорода (воздуха), после чего образцы прогревались на воздухе при 200° при непрерывном встряхивании в течение 20 мин. Таким образом, условия окисления были сходны с теми, которые применяли С. Л. Киперман и М. И. Темкин (только после окисления препараты не растирались в «тонкий порошок»).

Выносся образцы $\frac{\text{Fe,}}{\text{уголь}}$ на воздух и растирая их «в тонкий порошок», М. И. Темкин и С. Л. Киперман переводили адсорбированное железо в окись с большей восприимчивостью. Эта грубая методическая ошибка явилась причиной того, что они получили сильно завышенные величины восприимчивости для адсорбционных слоев железа на угле и сделали далеко идущие выводы, опираясь на явно ошибочные результаты.

Весьма замечательно, что окисление способствует именно повышению восприимчивости образцов. Этот факт еще с новой стороны доказывает полный или почти полный парамагнитный характер образцов, так как окисление ферромагнитной формы металлического железа на угле могло бы только уменьшить его восприимчивость, поскольку ни одна окись железа не сравнима по восприимчивости с самим железом. Очевидно, при окислении парамагнитных атомных ансамблей железа на угле образуется магнитная окись железа (Fe_3O_4 или γ-Fe_2O_3), причем одновременно происходит и ее частичная кристаллизация. Иначе трудно понять увеличение восприимчивости и появление зависимости восприимчивости от поля, т. е. ферромагнитности, у окисленных образцов. Опыт подтвердил этот существенный вывод. Оказалось, что если окисленный образец снова осторожно восстановить, то его восприимчивость не возвращается к исходной величине, но опять сильно возрастает с сохранением усиленной ферромагнитности (сравнительно с исходным образцом) (см. кривую *3* на рис. 3).



Рис. 6. Зависимость восприимчивости на грамм образца ($\chi_{обр}$) для $\frac{\text{Fe}}{\text{уголь}}$ от логарифма степени заполнения

Вторичное окисление образца еще более повышает его восприимчивость. В результате такого повторного «окисления — восстановления — окисления» восприимчивость образца с $\alpha = 0{,}118$ возросла в 160 раз! Этот эффект может быть понят только в том случае, если допустить, что при окислении слоя атомарного железа (атомных ансамблей) происходит его кристаллизация с образованием магнитной формы окиси железа, которая при повторном восстановлении дает частично закристаллизованное металлическое железо, обладающее свойственной ему большой восприимчивостью. Конечно, и повторно восстановленный образец еще очень далек от полной кристаллизации. Если у исходного образца (с $\alpha = 0{,}12$) процент кристаллической фазы $\gamma_{крист} \approx 0{,}003\%$, то после вторичного восстановления он поднимается приблизительно до 0,04% (в 15 раз), но все же остается еще небольшим (см. табл. 2).

Однако это увеличение количества кристаллического железа сильно сказывается на восприимчивости образца благодаря сильной магнитности железа. Повышенная кристаллизация слоя Fe-атомов при окислении говорит об увеличении их подвижности под действием кислорода. Этот эффект связан с выделением большого количества энергии при окислении Fe-атома. Например:

$$Fe_{адс} + O_2 \to 2FeO + 130 \text{ ккал.}$$

Fe-атом за счет этой реакции получает сильный импульс, позволяющий ему преодолевать барьеры, ограждающие области миграции атомов на поверхности носителя. Вероятно, что к этому добавляется частичное выгорание угольного носителя вокруг окисляющихся ансамблей железа.

Итак наше исследование обнаружило парамагнитное, т. е. атомное, состояние адсорбционных слоев железа на угольном носителе.

Это — новое магнитное состояние железа, которое до сих пор не было известно. Оно простирается по меньшей мере до нескольких тысячных или даже сотых долей заполнения поверхности, т. е. в десять (или больше) раз превышает концентрацию железа, отвечающую максимуму удельной каталитической активности при синтезе аммиака ($\alpha = 0{,}0006$). Поэтому не может быть и речи о кристаллическом состоянии железа в этой области. В качестве дополнительных доказательств этого нами были сделаны измерения, которые показали полное отсутствие магнитного гистерезиса для таких слоев (рис. 5). На рис. 5 изображен ход зависимости угла закручивания, который пропорционален намагниченности образца, от напряженности поля. При обращении знака поля точки практически совместились, что доказывает отсутствие магнитного гистерезиса.

Если проследить ход магнитной восприимчивости образца $\chi_{обр}$ с увеличением содержания железа, то можно видеть, что она быстро растет с увеличением содержания

железа (рис. 6). Но восприимчивость, отнесенная к 1 г железа, χ_{Fe}, ведет себя совсем иначе: от некоторого минимума, лежащего около $\alpha \approx 0,1$, она растет в обе стороны: в сторону бо́льших и меньших заполнений. Рост в сторону концентрированных слоев не очень значителен (до $\alpha = 1$) и, естественно, объясняется увеличением ферромагнитной кристаллической компоненты; при $\alpha > 1$ этот рост должен, вероятно, ускориться. Значительно бо́льший рост даст χ_{Fe} при переходе к разведенным слоям, достигая при $\alpha \approx 10^{-3}$ значения $6 \cdot 10^{-3}$, а при еще двадцатикратном разведении слоя $33 \cdot 10^{-3}$ (рис. 7).

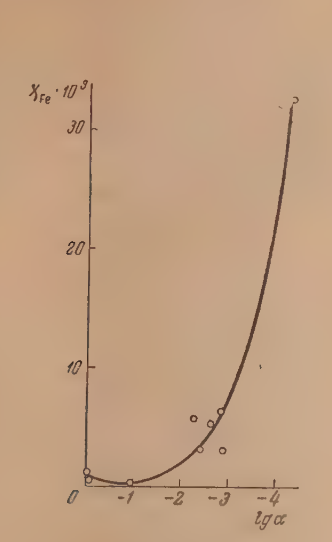


Рис. 7. Зависимость восприимчивости на грамм железа (χ_{Fe}) для образцов $\frac{Fe}{\text{уголь}}$ от логарифма степени заполнения

Рс. 8. Зависимость восприимчивости на грамм образца для $\frac{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{\text{уголь}}$ от напряженности поля

Эти величины восприимчивостей являются весьма большими для парамагнетиков, для которых χ обычно не поднимается выше $1 \cdot 10^{-3}$. Поэтому представлялось необходимым выяснить: является ли такой рост χ_{Fe} специфической особенностью атомов железа на носителе, или представляет более общее явление.

Для этого была промерена магнитная восприимчивость заведомого парамагнетика $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, адсорбированного углем из растворов в метиловом спирте (чтобы избежать гидролитической адсорбции).

Опыты обнаружили два факта: 1) строгую парамагнитность адсорбционных слоев $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ на угле в интервале заполнений от 0,0006 до 0,86 (рис. 8); 2) резкое увеличение удельного парамагнетизма адсорбционных слоев ($\chi_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$ на 1 г соли) при разведении слоя, т. е. ту же картину, что и для парамагнитных слоев атомного железа на угле (см. табл. 3).

Очень существенно, что восприимчивость на граммы $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с ростом заполнения стремится к восприимчивости кристаллической соли $(18 \cdot 10^{-6})$, т. е. достаточно концентрированный адсорбционный слой парамагнетика $(\alpha > 1)$ имеет магнитные свойства чистого вещества. Из табл. 3 видно, что резкое увеличение удельного парамагнетизма начинается уже около $\alpha \approx 0,1$. Дальше оно сильно увеличивается и при очень разведенном слое почти в 20 раз превышает величину $\chi_{\text{вещ}}$ для чистого вещества. Таким образом, общий характер зависимости ($\chi_{\text{вещ}}$) от степени заполнения (α) совпадает для парамагнитной соли и для атомного парамагнитного железа. Остается, однако, количественное различие, так как удельная восприимчивость атомного железа на угле в среднем примерно в 100 раз выше, чем нитрата никеля.

В пределах настоящей статьи мы не будем решать вопрос — представляет ли это резкое увеличение парамагнитной восприимчивости при разведении адсорбционного слоя новое физическое явление и какое именно. Этот вопрос имеет самостоятельное значение для магнетохимии, а, может быть, для теории магнетизма, и выходит за рамки настоящей работы. Здесь для нас существенно установить, что быстрый рост восприимчивости на 1 г адсорбированного железа на угле при разведении слоя свойствен парамагнетикам и никак не связан с явлением ферромагнетизма.

Таблица 3

Образец	Степень заполнения α	% по весу g	$\chi \cdot 10^6$ на грамм образца	$\chi \cdot 10^6$ на грамм нанесенного вещества
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Чистое вещество	—	+18,4 (24°C)	—
$\frac{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{\text{уголь}}$	0,86	45,7	+10,2	+ 21,2
То же	0,453	30,5	+ 8,7	+ 28,5
»	0,106	9,28	+ 5,7	+ 61,4
»	0,0496	4,59	+ 4,4	+ 95,9
»	0,0159	1,52	+ 2,68	+176,3
»	0,0105	1,01	+ 2,07	+205,0
»	0,0035	0,34	+ 1,08	+318,0
»	0,0006	0,0668	+ 0,232	+347,0

Выводы

Резюмировать настоящее исследование можно следующим образом

1. Установлен полный парамагнетизм достаточно разведенных слоев железа на угле, т. е. не кристаллический, а атомный характер таких слоев. Это целиком подтверждает основное положение теории активных ансамблей и показывает, что каталитическая активность, вообще, и, в частности, железо-аммиачных катализаторов не связана с кристаллической фазой вещества, а обязана атомным образованиям — активным ансамблям.

2. Доказан резко пониженный ферромагнетизм сравнительно с обычным железом даже в сильно концентрированных слоях железа на угле.

3. Установлено резкое возрастание парамагнетизма атомарного железа при разведении адсорбционного слоя и повторение того же явления для типичного парамагнетика — нитрата никеля.

4. Обнаружено сильное возрастание магнитной восприимчивости и ферромагнитности образцов при их окислении.

В заключение мы считаем необходимым еще раз указать на полную ошибочность работы С. Л. Кипермана и М. И. Темкина. Причины этой ошибочности состоят в том, что авторы 1) пренебрегли элементарными необходимыми условиями приготовления образцов железо-аммиачных катализаторов для магнитных измерений и 2) игнорировали принятые в науке методы установления ферромагнетизма (определение зависимости χ от поля, изучение гистерезиса).

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
21.IX.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Селвуд, Магнетохимия, Изд. иностр. лит-ры, 1949, стр. 264.
2. Л. А. Николаев. Сообщения о научных работах членов Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, вып. 1, 23, 1951.
3. Н. И. Кобозев и Л. Л. Клячко-Гурвич. Журн. физ. химии, 13, 1, 1939.
4. С. Л. Киперман и М. И. Темкин, Проблемы кинетики и катализа, т. VI, Гетерогенный катализ, 1949, стр. 206.
5. Магнитные исследования и измерения, Сборник трудов ВНИИМС, под ред. Шрамкова, т. 1 (43), 1940.
6. И. Н. Озерецковский, Авторское свидетельство № 11826, 1950 г.
7. В. Клемм, Магнетохимия, Госхимиздат, 1939, стр. 58.

таблица ядер

р у п п ы					
	II	III			IV
	n p	p p	n p n	n n n	n p n n
	B	B_1	A	B_2	B
-	$D^{2}_{\bullet}$	$He^{3}_{\bullet}$	12.1 л. $T^{3}_{\beta^-}$	—	
6 $_{\beta^-}$	$Li^{6}_{\bullet}$	43 д. Be^{7}_{K}	$Li^{7}_{\bullet}$	(He^{7}_{β})	0,89 с. $Li^{8}_{\beta^-}$
10 $_{\beta^-}$	$B^{10}_{\bullet}$	20,35 м. $C^{11}_{\beta^+}$	$B^{11}_{\bullet}$	$(Be^{11}_{\beta^-})$	27 м. с. $B^{12}_{\beta^-}$
4 $_{\beta^-}$	$N^{14}_{\bullet}$	2,2 м. $O^{15}_{\beta^+}$	$N^{15}_{\bullet}$	$(C^{15}_{\beta^-})$	7,35 с. $N^{16}_{\beta^-}$
18 $_{\bullet}$	1,92 ч. $F^{18}_{\beta^+}$	20,3 с. $Ne^{19}_{\beta^+}$	$F^{19}_{\bullet}$	27 с. $O^{19}_{\beta^-}$	12 с. $F^{20}_{\beta^-}$
$e^{22}_{\bullet}$	3 ч. Na^{22}	11,9 с. $Mg^{23}_{\beta^+}$	$Na^{23}_{\bullet}$	40,7 с. $Ne^{23}_{\beta^-}$	14,8 ч. Na^{2}
$g^{26}_{\bullet}$	6,3 с. $Al^{26}_{\beta^+}$	4,92 с. $Si^{27}_{\beta^+}$	$Al^{27}_{\bullet}$	9,58 м. $Mg^{27}_{\beta^-}$	2,3 м. Al^{2}_{β}
$l^{30}_{\bullet}$	2,18 м. $P^{30}_{\beta^+}$	3,18 с. $S^{31}_{\beta^+}$	$P^{31}_{\bullet}$	2,63 ч. $Si^{31}_{\beta^-}$	14,07 д. $P^{32}_{\beta^-}$
34 $_{\bullet}$	33,2 м. $Cl^{34}_{\beta^+}$	1,88 с. $A^{35}_{\beta^+}$	$Cl^{35}_{\bullet}$	88 д. $S^{35}_{\beta^-}$	10^6 л. Cl^{3}_{β}
$A^{38}_{\bullet}$	7,65 м. $K^{38}_{\beta^+}$	1,06 с. $Ca^{39}_{\beta^+}$	$K^{39}_{\bullet}$	длин. $A^{39}_{\beta^-}$	$1,11 \cdot 10^9$ л. K^{4}_{β}
	(Sc^{42}_{+})	0,58 с. $Ti^{43}_{(+)}$			
	(V^{46}_{+})	(Cr^{47}_{+})		—	
—	(Mn^{50}_{+})	(Fe^{51}_{+})		—	
-	(Co^{54}_{+})	$Ni^{55}_{+})$		—	
—	(Cu^{58}_{+})	(Zn_{+})		—	

Большие периоды П	Малые периоды		0	I		
	α	Z_0	A	n A	p B	
	3	6	—	—	—	
	4	8	—	—	—	
	5	10	—	—	—	
	6	12	—	—	—	(M
	7	14	—	—	—	(S
	8	16	—	—	—	S
	9	18	—	—	—	A
II $2(2-1)n$	10	20	$Ca^{42}_{\bullet}$	$Ca^{43}_{\bullet}$	3,92 ч. $Sc^{43}_{\beta^+}$	C
	11	22	$Ti^{46}_{\bullet}$	$Ti^{47}_{\bullet}$	33 м. $V^{47}_{\beta^+}$	T
	12	24	$Cr^{50}_{\bullet}$	—	46 м. $Mn^{51}_{\beta^+}$	
	13	26	$Fe^{54}_{\bullet}$	—	18 ч. $Co^{55}_{\beta^+}$	
	14	28	$Ni^{58}_{\bullet}$	—	1,35 м. $Cu^{59}_{\beta^+}$	
	15	30	9,5 ч. $Zn^{62}_{K,\ \beta^+}$	-	(Ga^{63}_{+})	
	16	32	2,3 ч. $Ge^{66}_{(+)}$	—	(As^{67}_{+})	
	17	34	$(\ e^{70}_{+})$	—	(Br^{71}_{+})	

у п п ы				
II	III			IV
n p	n p p	n p n	n n n	n p n n
B	*B*₁	*A*	*B*₂	*B*
—	—	22,4 ч. $K^{43}_{\beta^-}$	$(A^{43}_{\beta^-})$	18 м. $K^{44}_{\beta^-}$
85 д. Sc^{46}_{K}	—	3,4 д. $Sc^{47}_{\beta^-}$	5,8 д. $Ca^{47}_{\beta^-}$	1,81 д. $Sc^{48}_{\beta^-}$
3,7 ч. $V^{50}_{\beta^+}$	26,5 д. Cr^{51}_{K}	$V^{51}_{\bullet}$	6 м. $Ti^{51}_{\beta^-}$	3,74 м. $V^{52}_{\beta^-}$
310 д. Mn^{54}_{K}	4 г. Fe^{55}_{K}	$Mn^{55}_{\bullet}$	1,3 г. $Cr^{55}_{\beta^-}$	2,59 ч. $Mn^{56}_{\beta^-}$
72 д. $Co^{58}_{\beta^+,K}$	1,54 д. $Ni^{59}_{\beta^-,K}$	$Co^{59}_{\bullet}$	45,5 д. $Fe^{59}_{\beta^-}$	5,3 г. $Co^{60}_{\beta^-}$
10,1 м. $Cu^{62}_{\beta^+}$	38,3 м. $Zn^{63}_{\beta^-,K}$	$Cu^{63}_{\bullet}$	300 л. $Ni^{63}_{\beta^-}$	12,8 ч. $Cu^{64}_{\beta^-}$
9,2 ч. $Ga^{66}_{\beta^+}$	23 м. $Ge^{67}_{\beta^-}$	—	—	—
(As^{70}_{+})	(Se^{71}_{+})	—	—	—
(Br^{74}_{+})	(Kr^{75}_{+})	—	—	—
		—	—	—

Большие периоды П	Малые периоды α	Z_0	0 A	I n A	I p B
IV 2 (4—1)n	10	20	—	—	—
	11	22	—	—	—
	12	24	—	—	—
	13	26	—	—	—
	14	28	—	—	—
	15	30	$Zn^{66}_{\bullet}$	$Zn^{67}_{\bullet}$	3,26 д. Ga^{67}_{K}
	16	32	$Ge^{70}_{\bullet}$	—	2,08 д. $As^{71}_{\beta^+, K}$
	17	34	$Se^{74}_{\bullet}$	—	1,7 ч. $Br^{75}_{\beta^+, K}$
	18	36	$Kr^{78}_{\bullet}$	—	(Rb^{79}_{+})
	19	38	(Sr^{82}_{+})	—	(Y^{83}_{+})
	20	40	(Zr^{86}_{+})	—	(Nb^{87}_{+})
	21	42	(Mo^{90}_{+})	—	2 д. Tc^{91}_{K}
	22	44	(Ru^{94}_{+})		

Группы				
II	III			IV
n, p	n, p p	n, p n	n, n n	n, p n n
B	B_1	*A*	B_2	*B*
—	—	2,54 д. $Cu^{67}_{\beta^-}$	$(Ni^{67}_{\beta^-})$	$(Cu^{68}_{\beta^-})$
19,8 м. Ga^{70}_{K}	11,4 д. Ge^{71}_{K,β^+}	$Ga^{71}_{\bullet}$	2,2 м. $Zn^{71}_{\beta^-}$	14,25 ч. $Ga^{72}_{\beta^-}$
17,5 д. $As^{74}_{\beta^+}$	127 д. Se^{75}_{K}	$As^{75}_{\bullet}$	1,37 ч. $Ge^{75}_{\beta^-}$	1,187 д. $As^{76}_{\beta^-}$
6,4 м. $Br^{78}_{\beta^+}$	1,44 д. $Kr^{79}_{\beta^+, K}$	$Br^{79}_{\bullet}$	<10 м.; $>10^6$ л. $Se^{79}_{\beta^-}$	18,5 м. $Br^{80}_{\beta^-}$
6,5 ч. $Rb^{82}_{\beta^+}$	(Sr^{83}_{+})	—	—	$(Rb^{84}_{\beta^-})$
(Y^{86}_{+})	2,04 ч. $Zr^{87}_{\beta^+, K}$	—	—	$(Y^{88}_{\beta^-})$
15,6 ч. $Nb^{90}_{\beta^+}$	1,21 м. $Mo^{91}_{\beta^+}$	—	—	9,8 д. $Nb^{92}_{\beta^-}$
<50 м. $Tc^{94}_{\beta^+, K}$	1,65 ч. $Ru^{95}_{\beta^+, K}$	—	—	—
(Rh^{98}_{+})	(Pd^{99}_{+})	—	—	—
16,3 м. $Ag^{102}_{\beta^+, K}$	(Cd^{103}_{+})	—	—	—
(In^{106}_{+})	(Sn^{107}_{+})	—	—	—
		—	—	—

Большие периоды П	Малые периоды α	Z_0	0 A	I n A	I p B	
	15	30	—	—	—	2,04
	16	32	—	—	—	
	17	34	—	—	—	
	18	36	$Kr^{82}_{\bullet}$	$Kr^{83}_{\bullet}$	(Rb^{83}_{+})	
VI $2\,(6-1)n$	19	38	$Sr^{86}_{\bullet}$	$Sr^{87}_{\bullet}$	3,3 д. Y^{87}_{K}	
	20	40	$Zr^{90}_{\bullet}$	$Zr^{91}_{\bullet}$	(Nb^{91}_{+})	
	21	42	$Mo^{94}_{\bullet}$	$Mo^{95}_{\bullet}$	(Tc^{95}_{+})	
	22	44	$Ru^{98}_{\bullet}$	$Ru^{99}_{\bullet}$	(Rh^{99}_{+})	
	23	46	$Pd^{102}_{\bullet}$	—	(Ag^{103}_{+})	
	24	48	$Cd^{106}_{\bullet}$	—	33 м. $In^{107}_{\beta^+}$	
	25	50	(Sn^{110}_{+})	—		

Продолжение

уппы				
II	III			IV
n / p	n / p p	n / p n	n / n n	n / p n n
B	B_1	*A*	B_2	*B*
—	—	$(As^{79}_{\beta-})$	$(Ge^{79}_{\beta-})$	$(As^{80}_{\beta-})$
—	—	2,33 ч. $Br^{83}_{\beta-}$	30 м. $Se^{83}_{\beta-}$	30 м. $Br^{84}_{\beta-}$
—	—	6,9·10⁶ л. $Rb^{87}_{\beta-}$	1,25 ч. $Kr^{87}_{\beta-}$	17,8 м. $Rb^{88}_{\beta-}$
—	—	57 д. $Y^{91}_{\beta-}$	10 ч. $Sr^{91}_{\beta-}$	3,5 ч. $Y^{92}_{\beta-}$
—	—	38,7 д. $Nb^{95}_{\beta-}$	65 д. $Zr^{95}_{\beta-}$	3 д. $Nb^{96}_{\beta-}$
2,8 д. $Tc^{98}_{(+)}$	—	0,94·10⁶ л. $Tc^{99}_{\beta-}$	2,8 д. $Mo^{99}_{\beta-}$	1,33 м. $Tc^{100}_{(\beta-)}$
210 д. $Rh^{102}_{\beta+}$	17 д. Pd^{103}_{K}	$Rh^{103}_{\bullet}$	45 д. $Ru^{103}_{\beta-}$	41,8 с. $Rh^{104}_{\beta-}$
8.2 д. 24,3 м. $Ag^{106}_{\beta+}$	6,7 ч. $Cd^{107}_{K,\beta+}$	$Ag^{107}_{\bullet}$	8,6·10⁷ л. $Pd^{107}_{\beta-}$	2,44 м. $Ag^{108}_{\beta-}$
1,1 ч. $In^{110}_{\beta+}$	35 м. $Sn^{111}_{K,\beta+}$	—	—	9 м. $In^{112}_{\beta-}$
(Sb^{114}_{+})	(Te^{115}_{+})	—	—	—
		—	—	—

Большие периоды П	Малые периоды		0	I		
	x	Z_0		n	p	
			A	*A*	*B*	
	16	32	—	—	—	
	17	34	—	—	—	2 м.
	18	36	—	—	—	2,9 ч.
	19	38	—	—	—	2,7 ч.
	20	40	—	—	—	
VIII $2(8-1)n$	21	42	—	—	—	
	22	44	—	—	—	
	23	46	—	—	—	
	24	48	$Cd^{110}_{\bullet}$	$Cd^{111}_{\bullet}$	2,7 д. In^{111}_{K}	
	25	50	$Sn^{114}_{\bullet}$	—	(Sb^{115}_{+})	
	26	52	6 д. Te^{118}_{K}	—	(J^{119}_{+})	

Группы				
I	III			IV
n–p	n–p, p	n–p, n	n–n, n	n–p, n, n
B	*B*₁	*A*	*B*₂	*B*
—	—	55,6 с. $Br^{87}_{\beta^-}$	$(Se^{87}_{\beta^-})$	16 с. $Br^{88}_{\beta^-}$
—	—	кор. $Rb^{91}_{\beta^-}$	9,8 с. $Kr^{91}_{\beta^-}$	1,3 м. $Rb^{92}_{\beta^-}$
—	—	<3 ч. $Y^{95}_{\beta^-}$	$(Sr^{95}_{\beta^-})$	>100 д. $Y^{96}_{\beta^-}$
—	—	длин. $Nb^{99}_{\beta^-}$	2,9 д. $Zr^{99}_{\beta^-}$	$(Nb^{100}_{\beta^-})$
—	—	$(Tc^{103}_{\beta^-})$	$(Mo^{103}_{\beta^-})$	$(Tc^{104}_{\beta^-})$
—	—	24 м. $Rh^{107}_{\beta^-}$	4 м. $Ru^{107}_{\beta^-}$	<1 ч. $Rh^{108}_{\beta^-}$
270 д. $Ag^{110}_{\beta^+, K}$	—	7,5 д. $Ag^{111}_{\beta^-}$	26 м. $Pd^{111}_{\beta^-}$	3,2 ч. $Ag^{112}_{\beta^-}$
$In^{114}_{(+)}$	(длин.) $Sn^{115}_{(+)}$	$In^{115}_{\bullet}$	2,4 д. 43 д. $Cd^{115}_{\beta^-}$	54 м. $In^{116}_{\beta^-}$
5,1 ч. Sb^{118}_{K, β^+}	4,5 д. Te^{119}_{K}	—	—	—
(J^{122}_{+})	(Xe^{123}_{+})	—	—	—
(Cs^{126}_{+})	(Ba^{127}_{+})	—	—	—
		—	—	—

Большие периоды П	Малые периоды α	Малые периоды Z_0	0 A	I n A	I p B	
X $2(10-1)n$	18	36	—	—	—	3
	19	38	—	—	—	6,1
	20	40	—	—	—	
	21	42	—	—	—	
	22	44	—	—	—	
	23	46	—	—	—	2
	24	48	—	—	—	
	25	50	—	$Sn^{119}_{\bullet}$	1,63 д. Sb^{119}_{K}	
	26	52	$Te^{122}_{\bullet}$	$Te^{123}_{\bullet}$	(J^{123}_{+})	
	27	54	$Xe^{126}_{\bullet}$	—	(Cs^{127}_{+})	
	28	56	$Ba^{130}_{\bullet}$	—	(La^{131}_{+})	
	29	58	(Ce^{134}_{+})	—		

Г	р у п п ы				
	II	III			IV
n – n	n – p	n – p, p	n – p, n	n – n, n	n – p, n, n
A	B	B_1	A	B_2	B
. I	—	—	$(Rb^{95}_{\beta-})$	$(Kr^{95}_{\beta-})$	$(Rb^{96}_{\beta-})$
ı.	—	—	$(Y^{99}_{\beta-})$	$(Sr^{99}_{\beta-})$	$(Y^{100}_{\beta-})$
(	—	—	$(Nb^{103}_{\beta-})$	$(Zr^{103}_{\beta-})$	$(Nb^{104}_{\beta-})$
(I	—	—	$(Tc^{107}_{\beta-})$	$(Mo^{107}_{\beta-})$	$(Tc^{108}_{\beta-})$
(	—	—	$(Rh^{111}_{\beta-})$	$(Ru^{111}_{\beta-})$	$(Rh^{112}_{\beta-})$
ч.	—	—	20 м. $Ag^{115}_{\beta-}$	$(Pd^{115}_{\beta-})$	$(Ag^{116}_{\beta-})$
(	—	—	17,5 м. $In^{119}_{\beta-}$	$(Cd^{119}_{\beta-})$	$(In^{120}_{\beta-})$
	—	—	(длин.) $Sb^{123}_{(\beta-)}$	10 д. 136 д. $Sn^{123}_{\beta-}$	60 д. $Sb^{124}_{\beta-}$
	$J^{126}_{(+)}$	34 д. $Xe^{127}_{(+)}$	$J^{127}_{\bullet}$	9,3 ч. $Te^{127}_{\beta-}$	25 м. $J^{128}_{\beta-}$
	30 м. $Cs^{130}_{(+)}$	11,7 д. Ba^{131}_{K}	—	—	—
	(La^{134}_{+})	16 ч. $Ce^{135}_{\beta+}$	—	—	—
	(Pr^{138}_{+})	(Nd^{139}_{+})	—	—	—
	(Pm^{142}_{+})	(Sm^{143}_{+})	—	—	—
	(Eu^{146}_{+})	(Gd^{147}_{+})	—	—	—
			—	—	—

Большие периоды II	Малые периоды		Г…			
			0	I		
	α	Z_0	|	| n	| | p	n | n
			A	A	B	A
	18	36	—	—	—	(Kr…
	19	38	—	—	—	(Sr…
	20	40	—	—	—	(Zr…
	21	42	—	—	—	(Mo…
	22	44	—	—	—	(Ru…
	23	46	—	—	—	(Pd…
	24	48	—	—	—	(Cd…
XII 2 (12—1)n	25	50	—	—	—	Sn…
	26	52	—	—	—	Te…
	27	54	—	$\mathrm{Xe}^{131}_{\bullet}$	10 д. Cs^{131}_{K}	X…
	28	56	$\mathrm{Ba}^{134}_{\bullet}$	$\mathrm{Ba}^{135}_{\bullet}$	17,5 ч. La^{135}_{K}	B…
	29	58	$\mathrm{Ce}^{138}_{\bullet}$	—	(Pr^{139}_{+})	C…
	30	60	$\mathrm{Nd}^{142}_{\bullet}$	$\mathrm{Nd}^{143}_{\bullet}$	~200 д. Pm^{143}_{K}	N…
	31	62	$(\mathrm{Sm}^{146}_{+,\alpha})$	$\mathrm{Sm}^{147}_{\bullet}$	21 д. $\mathrm{Eu}^{147}_{(+)}$	
	32	64	(Gd^{150}_{+})	—	(Tb^{154}_{+})	

Группы				
II	III			IV
n–p	n–p, p	n–p, n	n–n, n	n–p, n, n
B	B_1	A	B_2	B
—	—	3,95 д. $Sb^{127}_{\beta^-}$	($Sn^{127}_{\beta^-}$)	($Sb^{128}_{\beta^-}$)
—	—	8 д. $J^{131}_{\beta^-}$	25 м. $Te^{131}_{\beta^-}$	2,4 ч. $J^{132}_{\beta^-}$
> 254 д. Cs^{134}_{K}	—	> 2,5·10³ л. $Cs^{135}_{\beta^-}$	9,5 ч. $Xe^{135}_{\beta^-}$	13 д. $Cs^{136}_{\beta^-}$
(длин.) $La^{138}_{(+)}$	140 д. $Ce^{139}_{\beta^+, K}$	$La^{139}_{\bullet}$	1,4 ч. $Ba^{139}_{\beta^-}$	1,67 д. $La^{140}_{\beta^-}$
(Pr^{142}_{+})	—	13,5 д. $Pr^{143}_{\beta^-}$	1,4 д. $Ce^{143}_{\beta^-}$	17 м. $Pr^{144}_{\beta^-}$
(Pm^{146}_{+})	—	3,7 л. $Pm^{147}_{\beta^-}$	11,1 д. $Nd^{147}_{\beta^-}$	5,3 д. 2,7 ч. $Pm^{148}_{\beta^-}$
1,1 д. $Eu^{150}_{\beta^+}$	(Gd^{151}_{+})	$Eu^{151}_{\bullet}$	20 л. $Sm^{151}_{\beta^-}$	5 л. $Eu^{152}_{\beta^-}$
17,2 ч. $Tb^{154}_{\beta^+, K}$	2,2 м. $Dy^{155}_{\beta^+}$	—	—	—
(Ho^{158}_{+})	(Er^{159}_{+})	—	—	—
		—	—	—

Большие периоды П	Малые периоды α	Z_0	0 A	I n A	I p B	
	25	50	—	—	—	70
	26	52	—	—	—	3,2
	27	54	—	—	—	
	28	56	—	—	—	12,5
XIV	29	58	—	—	—	310
$2(14-1)n$	30	60	—	—	—	
	31	62	—	—	—	$320 \cdot 10^9$
	32	64	$Gd_{\bullet}^{154}$	$Gd_{\bullet}^{155}$	1 г. Tb_K^{155}	
	33	66	$Dy_{\bullet}^{158}$	—	(Ho_{+}^{159})	
	34	68	$Er_{\bullet}^{162}$	—	(Tu_{+}^{163})	
	35	70	(Yb_{+}^{166})	—		

Продолжение

	р у п п ы				
	II	III			IV
	n — p	n — p — p	n — p — n	n — n — n	n — p — n — n
	B	B_1	A	B_2	B
S	—	—	$(Sb^{131}_{\beta^-})$	$(Sn^{131}_{\beta^-})$	5 м. $Sb^{132}_{\beta^-}$
Te	—	—	6,6 ч. $J^{135}_{\beta^-}$	< 1—15 м. $Te^{135}_{\beta^-}$	1,8 м. $J^{136}_{\beta^-}$
X	—	—	7 м. $Cs^{139}_{\beta^-}$	45 с. $Xe^{139}_{\beta^-}$	кор. $Cs^{140}_{\beta^-}$
E	—	—	15 м. $La^{143}_{\beta^-}$	< 0,5 м. $Ba^{143}_{\beta^-}$	кор. $La^{144}_{\beta^-}$
C	—	—	$(Pr^{147}_{\beta^-})$	$(Ce^{147}_{\beta^-})$	$(Pr^{148}_{\beta^-})$
N	—	—	12 м. $Pm^{151}_{\beta^-}$	21 м. $Nd^{151}_{\beta^-}$	$(Pm^{152}_{\beta^-})$
Sm	< 20 л. Eu^{154}_{K}	—	2—3 г. $Eu^{155}_{\beta^-}$	21 м. $Sm^{155}_{\beta^-}$	15,4 д. $Eu^{156}_{\beta^-}$
G	(Tb^{158}_{+})	140 д. Dy^{159}_{K}	$Tb^{159}_{\bullet}$	9,5 ч. $Gd^{159}_{\beta^-}$	73,5 д. $Tb^{160}_{\beta^-}$
	4,5 ч. Ho^{162}_{K,β^+}	(Er^{163}_{+})	—	—	38,6 м. $Ho^{164}_{\beta^-}$
	7,7 ч. $Tu^{166}_{\beta^+,K}$	(Yb^{167}_{+})	—	—	
	2,15 д. $Cp^{170}_{\beta^+,K}$	(Hf^{171}_{+})	—	—	—
	(Ta^{174}_{+})	(W^{175}_{+})	—	—	—

Большие периоды П	Малые периоды		0	I		
			|	| n	| | p	
	α	Z_0	*A*	*A*	*B*	
	25	50	—	—	—	(Sn
	26	52	—	—	—	(T
	27	54	—	—	—	16 с. X
	28	56	—	—	—	кор. Ba
	29	58	—	—	—	(C
	30	60	—	—	—	(N
XVI 2 (16—1)n	31	62	—	—	—	10 ч. Sn
	32	64	—	—	—	G
	33	66	—	$Dy^{163}_{\bullet}$	7 д. Ho^{163}_{K}	D
	34	68	$Er^{166}_{\bullet}$	$Er^{167}_{\bullet}$	9 д. Tu^{167}_{K}	E
	35	70	$Yb^{170}_{\bullet}$	$Yb^{141}_{\bullet}$	9 д. Cp^{171}_{K}	Y
	36	72	$Hf^{174}_{\bullet}$	—	(Ta^{175}_{+})	
	37	74	139 м. W^{178}_{K}	—	(Re^{179}_{+})	

Г р у п п ы				
II	III			IV
n – p	n – p, p	n – p, n	n – n, n	n – p, n, n
B	B_1	A	B_2	B
—	—	кор. $J^{139}_{\beta^-}$	$(Te^{133}_{\beta^-})$	$(J^{140}_{\beta^-})$
—	—	кор. $Cs^{143}_{\beta^-}$	1 с. $Xe^{143}_{\beta^-}$	кор. Cs^{14}_{β}
—	—	$(La^{147}_{\beta^-})$	$(Ba^{147}_{\beta^-})$	$(La^{148}_{\beta^-}$
—	—	$(Pr^{151}_{\beta^-})$	$(Ce^{151}_{\beta^-})$	$(Pr^{152}_{\beta^-}$
—	—	$(Pm^{155}_{\beta^-})$	$(Nd^{155}_{\beta^-})$	<5 м. Pm^{15}_{β}
—	—	$(Eu^{159}_{\beta^-})$	$(Sm^{159}_{\beta^-})$	$(Eu^{16}_{\beta^-}$
—	—	$(Tb^{163}_{\beta^-})$	$(Gd^{163}_{\beta^-})$	$(Tb^{16}_{\beta^-}$
—	—	$(Ho^{167}_{\beta^-})$	$(Dy^{167}_{\beta^-})$	$(Ho$
—	—	1,4 г. $Tu^{171}_{\beta^-}$	7,5 ч. $Er^{171}_{\beta^-}$	$(Tu$
(Cp^{174}_{+})	70 д. Hf^{175}_{K}	$Cp^{175}_{\bullet}$	4,2 д. $Yb^{175}_{\beta^-}$	2,4·10¹⁰ л. Cp
16 д. Ta^{178}_{K}	2,25 ч. W^{179}_{K}	—	—	8,2 ч. Ta
2,7 д. Re^{182}_{K}	(Os^{183}_{+})	—	—	50 д. Re
(Ir^{186}_{+})	(Pt^{187}_{+})	—	—	—
(Au^{190}_{+})	(Hg^{191}_{+})	—	—	—
(Tl^{194}_{+})	(Pb^{195}_{+})	—	—	—
9 м. $Bi^{198}_{\alpha, K}$	$(Po^{199}_{\alpha, +})$	—	—	—

Большие периоды П	Малые периоды α	Z_0	0 A	I n A	I p B	
	27	54	—	—	—	кор. X
	28	56	—	—	—	(Ba
	29	58	—	—	—	(C
	30	60	—	—	—	(N
	31	62	—	—	—	(S
	32	64	—	—	—	(G
	33	66	—	—	—	(D
XVIII $2(18-1)n$	34	68	—	—	—	(E
	35	70	—	—		Y
	36	72	—	$Hf^{179}_{\bullet}$	(Ta^{179}_{+})	I
	37	74	$W^{182}_{\bullet}$	$W^{183}_{\bullet}$	86 д. Re^{183}_{K}	V
	38	76	$Os^{186}_{\bullet}$	$Os^{187}_{\bullet}$	(Ir^{187}_{+})	(
	39	78	$Pt^{190}_{\bullet}$	—	1 д. Au^{191}_{K}	
	40	80	(Hg^{194}_{+})	—	(Tl^{195}_{+})	
	41	82	(Pb^{198}_{+})	—	27 м. $Bi^{199}_{\alpha, K}$	

Продолжение

Группы				
II	III			IV
n→p	n→p, p	n→p, n	n→n, n	n→p, n, n
B	B_1	A	B_2	B
—	—	$4\cdot10^{12}$ л. $Re^{187}_{\beta-}$	24,1 ч. $W^{187}_{\beta-}$	18,9 ч. $Re^{188}_{\beta-}$
10,7 д. Ir^{190}_{K}	3 д. Pt^{191}_{K}	$Ir^{191}_{\bullet}$	1,33 д. $Os^{191}_{\beta-}$	70 д. Ir^{192}_{β}
1,65 д. Au^{194}_{K}	(Hg^{195}_{+})	—	—	5,55 д. Au^{196}
1,8 ч. Tl^{198}_{K}	1—24 г. Pb^{199}_{K}	—	—	—
(Bi^{202}_{+})	40 м. $Po^{203}_{\alpha, K}$	—	—	—
70 д. $Ir^{192}_{(+)}$	4,33 д. Pt^{193}_{K}	$Ir^{193}_{\bullet}$	15 д. $Os^{193}_{\beta-}$	19 ч. $Ir^{194}_{\beta-}$
5,55 д. Au^{196}_{K}	2,66 д. Hg^{197}_{K}	$Au^{197}_{\bullet}$	18 ч. $Pt^{197}_{\beta-}$	2,66 д. $Au^{198}_{\beta-}$
1,12 д. Tl^{200}_{K}	5 ч Pb^{201}_{K}	—	—	—
12 ч. Bi^{204}_{K}	4 ч. $Po^{205}_{K, \alpha}$	—	—	—
4,5 ч. $At^{208}_{K, \alpha}$	$(Rn^{209}_{\alpha, +})$	—	—	—
		$Au^{199}_{\beta-}$	29 м. $Pt^{199}_{\beta-}$	48 м. Au^{200}_{β}
11,8 д. Tl^{202}_{K}	2,16 д. Pb^{203}_{K}	$Tl^{203}_{\bullet}$	43,5 д. $Hg^{203}_{\beta-}$	3,5 л. $Tl^{204}_{\beta-}$
6,4 д. Bi^{206}_{K}	5,7 ч. $Po^{207}_{K, \alpha}$	—	—	—
8,3 ч. At^{210}_{K}	$(Rn^{211}_{+, \alpha})$	—	—	—
		—		—

Большие периоды П	Малые периоды α	Z_0	0 A	III A	III B_2	IV B
XXVI (26—1)n	44	88	—	(Ac^{229}_{β})	$(Ra^{229}_{\beta^-})$	$(Ac^{230}_{\beta^-})$
	45	90	—	7,4 д. $Pa^{233}_{\beta^-}$	2,3 м. $Th^{233}_{\beta^-}$	6,7 ч. $Uz^{234}_{\beta^-}$
	46	92	—	7,0·10⁶ л. Np^{237}_{α}	6,63 д. $U^{237}_{\beta^-}$	2 д. $Np^{238}_{\beta^-}$
	47	94	50 л. Pu^{238}_{α}	24, 500 л. Am^{241}_{α}	10 л. $Pu^{241}_{\alpha, \beta^-}$	18 ч. $Am^{242}_{\alpha, \beta^-}$
	48	96	150 д. Cm^{242}_{α}	—	—	—
	49	98	(98^{246}_{α})	—	—	—
	50	100	$(100^{250}_{\alpha, +})$	—	—	—
XXVII (27—1)n	45	90	—	(Pa^{235}_{β})	$(Th^{235}_{\beta^-})$	$(Pa^{236}_{\beta^-})$
	46	92	—	2,31 д. $Np^{239}_{\beta^-}$	23,5 м. $U^{239}_{\beta^-}$	$(Np^{240}_{\beta^-})$
	47	94	—	(Am^{243}_{α})	$(Pu^{243}_{\beta^-})$	$(Am^{244}_{\beta^-})$
	48	96	(Cm^{244}_{α})	(97^{247}_{α})	(Cm^{247}_{β})	$(97^{248}_{\alpha, \beta^-})$
	49	98	(98^{248}_{α})	—	—	—
	50	100	(100^{252}_{α})	—	—	—

СТЕРИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ

А. Д. Степухович и Л. М. Тимонин

В настоящее время существуют два метода оценки констант скоростей реакций: метод столкновений и метод переходного состояния или активированного комплекса. Некоторое время метод столкновений, исторически являющийся первым методом, претендовал на то, чтобы при его помощи вычислялось абсолютное значение константы скорости химической реакции. Оказалось, что существуют реакции, для которых число активных частиц, вычисляемых по методу столкновений, значительно превышает наблюдаемую величину константы скорости. Для согласования вычисленной константы скорости с опытной пришлось ввести в выражение для величины константы, получаемой по методу столкновений, некоторый поправочный множитель $S \leqslant 1$, который получил название стерического фактора, и величину константы скорости вычислять по формуле

$$k = sZe^{-\frac{E_0}{RT}} = Ae^{-\frac{E_0}{RT}}, \tag{1}$$

в которой Z — число столкновений и E_0 — энергия активации [1].

Накопившийся опытный материал показал, что стерический фактор s может меняться в различных случаях в пределах от 10^{-8} до 1. Введение стерического фактора хотя и позволяло уточнить метод столкновений, но сам по себе метод все же не давал возможности теоретически вычислить s, и каждый раз стерический фактор приходилось находить путем сопоставления вычисленной и опытной констант. В случае реакций, для которых константу нельзя было определить из опыта, теоретическое предвидение величины s исключалось.

С введением стерического фактора теория скоростей реакций, основанная на методе столкновений между частицами, превратилась в полуэмпирическую область, в которой под стерическим фактором разумеют величину, собирательно оценивающую влияние ряда обстоятельств, главным образом, затормаживающе действующих на скорость реакций. Главный смысл стерического фактора, определивший его название, состоит в том, что этой величиной учитывается, что частицы для реакции должны находиться не только в определенных энергетических состояниях, но и при определенных также конфигурациях, при определенных геометрических или стерических условиях.

Метод переходного состояния или активированного комплекса, разработанный в 30-х годах [2] для константы скорости реакции, приводит к выражениям:

$$k = \gamma \frac{kT}{h} \frac{Z^*}{Z_A Z_B \cdots} e^{-\frac{E_0}{RT}} = \gamma \frac{kT}{h} K^* \tag{2}$$

или

$$k = \gamma \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta s^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}, \tag{3}$$

в которых E_0 — разность нулевых энергий активированного комплекса и исходных веществ, т. е. энергия активации при абсолютном нуле; Z^*, Z_A, Z_B, ... — суммы состояний активированного комплекса и исходных веществ, рассчитанные на единицу объема; K^* — константа равновесия реакции образования активированного комплекса; ΔS^* и ΔH^* — изменения энтропии и энтальпии соответствующих процессу образования активированного комплекса; R, k, h — постоянные газовая, Больцмана и Планка; T — абсолютная температура и γ — коэффициент трансмиссии. Последний учитывает возможность того, что не каждый активированный комплекс, движущийся через энергетический барьер, будет распадаться, давая продукты реакции, но может снова распадаться до исходных веществ. Однако если статистические расчеты, связанные с вычислением A (или s) в выражении (1) по этому методу, можно считать достаточно строгими и основывающимися на естественных предположениях, то квантово-механический расчет энергии активации реакций содержит ряд грубых допущений (не учитывается взаимодействие электронов, деформация электронных облаков и т. п.), что довольно сильно снижает точность получаемых результатов.

Квантово-механический расчет поверхности потенциальной энергии реагирующих атомов основан на применении теории возмущений в первом приближении для вырожденного состояния и предположении, что во время реакции электроны не переходят из одного квантового состояния в другое и поэтому могут описываться одной и той же волновой функцией (условие «адиабатичности» реакции), даже в случае крайне простых реакций, не приводит к результатам в конечной форме, благодаря математическим трудностям (вычисление кулоновских и обменных интегралов в приближенной формуле Лондона). Вводимые в расчет упрощения, с целью получения конечных результатов, полностью обесценивают последний. Ошибка в определении величины энергии активации достигает порядка 300% и более от измеряемой величины. В связи с этими затруднениями был разработан опять-таки полуэмпирический метод расчета энергии активации [2], основанный на широком использовании спектроскопических данных для молекул, принимающих участие в реакции, и предположении, что кулоновская энергия составляет некоторую часть от полной энергии. Оценка энергии активации реакции при помощи полуэмпирического метода является также весьма приближенной, и рассчитываемые величины могут отличаться от действительных в два и более раз. Источником подобных ошибок является неопределенность разделения полной энергии молекулы на кулоновскую и обменную части и другие недостатки метода. В результате попытки подсчитать этим методом энергию активации той или иной реакции носят характер подгонок, и единственным положительным моментом теории остается возможность вычисления стерических факторов.

Но и вычисление стерических факторов по методу переходного состояния, помимо трудностей определения γ, возможно далеко не для всякой реакции. Так, для реакций, включающих сложные радикалы, вычисление стерического фактора оказывается невозможным ввиду отсутствия спектральных данных. Все это привело к тому, что метод переходного состояния не получил распространения в химической кинетике.

Мы полагаем, что оба рассмотренных метода, несмотря на все их различие, являются по существу лишь двумя теоретическими возможностями рассмотрения одного и того же предмета и в химической кинетике могут дополнять друг друга. Вместо того чтобы производить громоздкие вычисления, необходимые для построения поверхности потенциальной энергии, с целью получения константы скорости по методу переходного состояния, можно ограничиться лишь приближенной оценкой стерического фактора, а энергию активации находить, пользуясь обычным опытным путем, т. е. основываясь на уравнении вант-Гоффа — Аррениуса. Един-

ственное теоретическое затруднение может здесь состоять в том, что предэкспоненциальный множитель A сам зависит от температуры, и эта зависимость войдет в экспериментально определяемую энергию активации.

Можно, однако, показать, что стерический фактор для бимолекулярных реакций может быть вычислен без знания энергии активации, путем приближенной оценки геометрии, частот колебаний, моментов инерции активированного комплекса и реагирующих молекул, короче, путем оценки сумм состояний активированного комплекса и реагирующих веществ.

Предполагая зависимость A от T, уравнение (1) можно представить в виде:

$$k = Ae^{-\frac{E_0}{RT}} = \varphi(T)\, e^{-\frac{E_0}{RT}}, \tag{4}$$

в котором теоретически $\varphi(T) = \gamma \frac{kT}{h} \frac{Z^*}{Z_B Z_B \cdots}$. Если использовать уравнение вант-Гоффа — Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{оп}}{RT^2}, \tag{5}$$

то для $E_{оп}$ получим

$$E_{оп} = E_0 + RT^2 \frac{d \ln \varphi}{dT}. \tag{6}$$

С другой стороны, для бимолекулярных реакций известны уравнения:

$$K = eZs^{-\frac{E_0}{RT}};\ E_{оп} = E_0 + \frac{1}{2} RT \quad \text{или} \quad K = sZe^{1/2} e^{-\frac{E_{оп}}{RT}}. \tag{7}$$

Уравнение (4) с учетом (6) принимает вид:

$$K = \varphi(T) \exp\left[T \frac{d \ln \varphi}{dT}\right] e^{-\frac{E_{оп}}{RT}}. \tag{8}$$

Сравнивая (8) и (7), получаем для величины s выражение:

$$s = \frac{\varphi(T)}{Z}\, e^{-1/2} e^{T \frac{d \ln \varphi}{dT}}. \tag{9}$$

Уравнение (9) справедливо лишь для вычисления стерического фактора в бимолекулярных реакциях.

Для нахождения стерического фактора при мономолекулярных реакциях знание энергии активации является необходимым. В самом деле, с одной стороны, по методу переходного состояния величина константы скорости определяется выражением:

$$k = \gamma \frac{kT}{h} \frac{Z^*}{Z_A} e^{-\frac{E_0}{RT}} = f(T)\, e^{-\frac{E_0}{RT}}, \tag{10}$$

и связь между E_0 и $E_{оп}$ попрежнему определяется уравнением (6).

С другой стороны, выражение для константы мономолекулярной реакции на основании метода столкновений можно записать:

$$k = s \frac{\left(\frac{E_0}{RT}\right)^{\frac{n}{2}-1}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!} Z e^{-\frac{E_0}{RT}}, \qquad (11)$$

в котором n — число колебательных степеней свободы, s — стерический фактор. После логарифмического дифференцирования (11) путем сравнения с (5):

$$E_0 = E_{оп} + \frac{n-3}{2} RT. \qquad (12)$$

Таким образом, для константы скорости монореакции получаем выражение:

$$k = f(T)\, e^{T \frac{d \ln f}{dT}} e^{-\frac{E_{оп}}{RT}} = s \frac{\left(\frac{E_{оп} + \frac{n-3}{2}}{RT}\right)^{\frac{n}{2}-1}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!} Z e^{-\frac{(n-3)}{2}} e^{-\frac{E_{оп}}{RT}}. \qquad (13)$$

Из (13) для s имеем выражение:

$$s = \frac{f(T) \exp\left[T \frac{d \ln f}{dT}\right]\left(\frac{n}{2}-1\right)! \, e^{\frac{(n-3)}{2}}}{\left(E_{оп} + \frac{n-3}{2} \Big/ RT\right)^{\frac{n}{2}-1}}. \qquad (14)$$

Для определения стерических факторов по уравнениям (9) и (14) необходимо знание сумм состояний, а значит, и спектров реагирующих веществ и активированного комплекса. Теперь спектры многих устойчивых молекул изучены с достаточной полнотой для проведения подобных вычислений [13]. Трудности при таких вычислениях связаны лишь с определением сумм состояний для активированного комплекса.

Особенный интерес для органической химии приобретает оценка стерических факторов некоторых элементарных реакций, протекающих с участием мало стабильных частиц, подобных радикалам. Знание стерических факторов позволяет предвычислить скорости таких элементарных реакций и на основании этого решить вопрос о наиболее вероятной схеме всего сложного превращения. Но как раз именно в этом случае вычисление становится невозможным вследствие того, что отсутствует опыт спектроскопического изучения сложных частиц типа радикалов.

Ниже предлагается приближенный метод расчета стерических факторов для элементарных реакций с участием радикалов, основанный на выведенных соотношениях (9) и (14). Расчет стерических факторов мы проведем на примере одной реакции, являющейся модельной реакцией во многих схемах превращения органических молекул.

Расчет стерических факторов обратимой реакции $\overline{C_2H_5} \rightleftarrows C_2H_4 + H$

Нами предпринята попытка приближенного расчета стерических факторов обратимой реакции $\overline{C_2H_5} \rightleftarrows C_2H_4 + H$ при помощи полученных формул (9) и (14). Метод столкновений не дает метода расчета стерических факторов химических реакций, а для реакций, включающих вещества, спектры которых неизвестны, бессилен и метод переходного состояния.

Между тем таких реакций очень много, и они играют существенную роль в современной химической кинетике. Примером могут служить многие реакции термического распада парафиновых углеводородов, которые происходят с участием простых и сложных органических радикалов. В данном случае к сложным радикалам относятся радикалы, начиная с $\overline{C_2H_5}$ и выше.

Вопрос о схемах, при помощи которых в современной кинетике обычно стремятся передать механизм превращения, в такой сложной химической реакции, как термический распад углеводородов, приобрел бы гораздо бо́льшую определенность, если бы мы располагали всеми данными для оценки констант скоростей элементарных реакций, входящих в схемы и концентраций активных промежуточных форм, при помощи которых происходит превращение [4]. В настоящее время, в отдельных случаях, при помощи ряда хорошо разработанных методов возможно определение концентраций атомов и радикалов в зоне реакции с нужной степенью точности и для кинетических вычислений. Таковы, например, метод орто-пароводородной конверсии, спектроскопический и полярографический методы, метод металлических зеркал и др. [5]. С вычислением констант скоростей подобных элементарных реакций дело обстоит несравненно хуже. Не имея пока возможности экспериментально изучить отдельные элементарные реакции, мы лишены опытных данных, касающихся свойств отдельных промежуточных продуктов, на основании которых можно предпринять вычисление констант скоростей. Так, спектроскопические данные для сложных радикалов почти полностью отсутствуют, хотя молекулы, из которых радикалы получаются или на которые они распадаются, изучены в спектроскопическом отношении достаточно хорошо. Предвычисление констант скоростей распада или образования сложных радикалов требует знания стерических факторов и энергий активаций соответствующих элементарных реакций. Что касается энергий активации в таких реакциях, то, не имея возможности осуществить опытные определения их, мы можем, в первом приближении, находить их, опираясь на правила аддитивности энергий связи, а также используя наиболее вероятную оценку энергий активации для некоторых односторонних элементарных реакций, оценку, не противоречащую опытным данным. В этом отношении оценка энергии активации оказывается более доступной для нас, чем, например, оценка стерических факторов элементарных реакций с участием радикалов, в знании которых мы нуждаемся для создания удовлетворительной теории термического распада углеводородов.

Из создавшегося положения существует, на наш взгляд, только один единственный выход: надо, исходя из разумных предположений, дать приближенную оценку стерических факторов подобных реакций, и это, конечно, лучше, чем простое ожидание того времени, когда все нужные нам данные будут добыты.

При расчете стерических факторов элементарных реакций с участием радикалов, представляется целесообразным в случае простейших радикалов ($\overline{CH_3}$, $\overline{C_2H_5}$) использовать для них известные спектроскопические данные, касающиеся насыщенных или непредельных молекул, из которых рассматриваемые радикалы могут образовываться. Расчет сумм состояний радикалов может быть проведен при помощи сумм состояний для соответствующих молекул. Насколько такая аппроксимация может повести к грубым ошибкам, может показать только конкретный расчет. Так как в приближенном методе расчета вообще основную роль играют лишь суммы колебательных состояний, то можно допустить, что, например, сумма колебательных состояний для радикалов $\overline{C_2H_5}$ может быть аппроксимирована без больших ошибок по известным спектрам для близких к радикалу молекул C_2H_4 или C_2H_6. Аналогично можно поступать с ротационными суммами и т. д. На основании высказанного сообра-

жения перейдем теперь к расчету стерических факторов элементарной обратимой реакции

$$\overline{C_2H_5} \rightleftarrows C_2H_4 + \overline{H}.$$

Стерический фактор прямой реакции $\overline{C_2H_5} \rightarrow C_2H_4 + H$

Для константы скорости реакции $\overline{C_2H_5} \rightarrow (\overline{C_2H_5})^* \rightarrow C_2H_4 + H$ метод переходного состояния дает следующее выражение:

$$k_1 = \gamma_1 \frac{kT}{h} \frac{Z^*_{\overline{C_2H_5}}}{Z_{\overline{C_2H_5}}} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \tag{15}$$

Так как вибрационные и ротационные спектры этил-радикала неизвестны, то мы не можем точно вычислить соответствующие суммы состояний. Преобразуем, однако, выражение (1), пользуясь упрощенным методом [2]. Для этого приближенно положим сумму состояний для каждого вида энергии, состоящей из некоторого числа одинаковых множителей — по одному на каждую степень свободы данного вида движения, т. е.

$$Z = f_T^t f_R^r f_V^v, \tag{16}$$

где f_T, f_R, f_V — суммы состояний поступательного, вращательного и колебательного движений, приходящихся на соответствующую степень свободы, а t, r, v — числа соответствующих степеней свободы.

В нашем случае $Z_{\overline{C_2H_5}} = f_T^3 f_R^3 f_V^{15}$ и $Z^*_{\overline{C_2H_5}} = f_T^{*3} f_R^{*3} f_V^{*14}$, так как активированный комплекс имеет на одну степень свободы колебательного движения меньше, чем нормальная молекула той же структуры. Для $\overline{C_2H_5}$-радикала $v = 15$ $(v = 3N - 6)$. Очевидно, что при переходе из начального состояния в активированное, в данном случае суммы состояний поступательного движения не изменяются, а суммы состояний колебательного движения изменяются незначительно, так как они вообще при температуре, равной 900° K, близки к единице. Чтобы увидеть, как изменяются суммы вращательного движения, пропорциональные произведению моментов инерции, изобразим схематически механизм реакции:

```
   H   H          H          H            H   H
   |   |          |          |            |   |
 — C — C — H  →   C ======== C ------ H → C = C + H
   |   |          |          |            |   |
   H   H          H          H            H   H
начальное сост.  активированное сост.   конечное сост.
```

В активированном состоянии расстояние C — C несколько короче, чем в начальном, а так как приближение CH_2-группы более эффективно, чем удаление одного атома H, то суммы состояний вращательного движения в активированном состоянии должны быть несколько меньшими, чем в начальном, т. е. $f_R^* < f_R$. Полагая $f_R^* = f_R$, мы получим несколько завышенную константу скорости. Таким образом, выражение для константы скорости реакции принимает вид:

$$k_1 = \gamma_1 \frac{kT}{h} \frac{1}{f_V} e^{-\frac{E_0}{RT}}, \tag{17}$$

в котором $f_V = \left(1 - e^{-\frac{hc\nu}{RT}}\right)^{-1}$, c — скорость света, ν — частота колебаний в $см^{-1}$. В формулу (17) входит величина E_0, которую можно было бы найти на основании знания поверхности потенциальной энергии, но построить которую мы лишены пока возможности. Поэтому выразим E_0 через энергию активации, находимой по аддитивной схеме [6]. После логарифмирования (17) и дифферинцирования по температуре полученного выражения имеем

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{1}{T} - \frac{Nhc\nu}{RT^2}(f_V - 1) + \frac{E_0}{RT^2} \qquad (18)$$

и на основании уравнения Аррениуса получаем

$$E_0 = E'_{оп} - RT + Nhc\nu (f_V - 1). \qquad (19)$$

Выражая константу скорости k_1, через опытное значение $E'_{оп}$, придем к выражению

$$k_1 = \gamma_1 \frac{kT}{h} \frac{1}{f_V} e^{\left[1 - \frac{hc\nu}{kT}(f_V - 1)\right]} e^{-\frac{E'_{оп}}{RT}}, \qquad (20)$$

в котором $A_1 = \gamma \frac{kT}{h} \frac{1}{f_V} e^{\left[1 - \frac{hc\nu}{kT}(f_V - 1)\right]}$ есть фактор частоты прямой реакции. Вычисление $\widetilde{A}_1$ требует знания f_V для $\overline{C_2H_5}$-радикала. Так как спектры этил-радикала отсутствуют, то для оценки этой величины будем считать приближенно, что f_V для $\overline{C_2H_5}$ совпадает с f_V для этилена. Этим мы предполагаем, что активированный комплекс по своей структуре близок к этилену, а не к молекуле C_2H_6. Молекула этилена, согласно установленной для нее структуры, должна обладать 12 колебаниями [7]. Анализ спектров поглощения в инфракрасной области и спектров комбинационного рассеяния позволил определить 11 из них: 6 деформационных — 940, 950 (двойное), 1097, 1342 и 1444 $см^{-1}$ и 5 валентных колебаний — 1623, 2988, 3019, 3107 и 3240 $см^{-1}$; 12-е колебание дриллинга (вращательное колебание CH_2-группы вокруг C — C-связи) нельзя было установить на основании спектроскопических данных. Эйкен и Партс [8] рассчитали при помощи данных для теплоемкости частоту дриллинга 803 $см^{-1}$. А. В. Фрост [9] показал, что это число не вполне хорошо удовлетворяет опытным данным для теплоемкости при температурах выше 250° K. Используя большое число опытных данных, А. В. Фрост пришел к заключению, что $\nu_{кр} = 950$ $см^{-1}$, которым мы и пользуемся при расчете. При помощи перечисленных 12 частот колебаний этилена, с которыми производились расчеты термодинамического равновесия [9]

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2,$$

приведены нижеследующие вычисления.

Сумма состояний колебательного движения выражается формулой:

$$Z_V = \prod_{i=1}^{12} \left(1 - e^{-\frac{hc\nu}{kT}}\right)^{-1} = f_V^{12}, \qquad (21)$$

и, следовательно, $f_V = (Z_V)^{1/12}$. Подставляя в (21) частоты этилена, находим для $f_V = 1{,}135$, что соответствует частоте колебания $\nu = 1332$ $см^{-1}$*.

---

* После того как расчеты были произведены, появились новые значения для частот этилена, помещенные в книге М. В. Волькенштейна, М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова, которые мало отличаются от использованных нами.

Для фактора частоты A_1 получаем из выражения (20) величину:

$$A_1 = \gamma_1 3{,}37 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}. \text{ и } \lg A_1 = 13{,}53 + \lg \gamma_1.$$

При $\gamma_1 = 1$ метод переходного состояния приводит к значению:

$$\lg A_1 = 13{,}53.$$

С другой стороны, на основании (11) и (12) мы получили выражение (13) для константы скорости мономолекулярной реакции.

По методу соударений фактор частоты A_1 равен

$$A_1 = s_1 \frac{\left[\dfrac{E'_{оп} + \dfrac{n-3}{2} RT}{RT}\right]^{\frac{n}{2}-1}}{\left(\dfrac{n}{2} - 1\right)!} Ze^{-\frac{(n-3)}{2}}. \tag{22}$$

Принимая $E'_{оп} = 49\,000$ кал, $n = 15$ и $T = 900°$ K и вычисляя $\left(\frac{n}{2} - 1\right)!$ по формуле [10]:

$$\Gamma(m + {}^1/_2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2^m} \prod_{k=1}^{m} (2k - 1),$$

а число столкновений Z из выражения $Z = \sqrt{2}\, \pi \sigma^2 n^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$, в котором σ — поперечник радикала $\overline{C_2H_5}$, принимаемый равным $4{,}7 \cdot 10^{-8}$ см, $n = \frac{N_A}{1000}$, N_A — число Авогадро, $R = 8{,}315 \cdot 10^7$ эрг/град, M — молекулярный вес радикала $\overline{C_2H_5}$.

Произведя вычисления, получаем

$$A_1 = 5{,}09 \cdot 10^{12} s_1 \text{ и } \lg A_1 = 12{,}71 + \lg s_1.$$

Сравнивая результаты, полученные по методам переходного состояния и столкновений, видим, что для численного совпадения необходимо принять $\lg s_1 = 0{,}82 + \lg \gamma_1$.

В случае, если $\gamma_1 = 1$, то s_1 приобретает значение, большее единицы, а именно 6,62, что, повидимому, не имеет смысла. Это указывает на то, что γ_1 должно быть меньше единицы. Для того чтобы s_1 оказался равным единице, γ_1 должно быть принято равным 0,15, что довольно правдоподобно. Таким образом, можно считать, что в случае мономолекулярной реакции распада этил-радикала на этилен и водород обе теории дают приблизительно один и тот же результат, если $s_1 = 1$. Опыт также свидетельствует о большой реакционной способности этил-радикалов, ввиду чего стерический фактор может быть порядка единицы.

Стерический фактор реакции $C_2H_4 + H \rightarrow \overline{C_2H_5}$

Для этой бимолекулярной реакции уравнение константы скорости, согласно методу переходного состояния, принимает вид:

$$k_2 = \gamma_2 \frac{kT}{h} \frac{Z^*}{Z_{C_2H_4} Z_H} e^{-\frac{E_0}{RT}}, \tag{23}$$

или, пользуясь упрощенным методом, получаем

$$k_2 = \gamma_2 \frac{kT}{h} \frac{f_T^{*3} f_R^{*3} f_V^{*14}}{f_T^3 f_R^3 f_V^{12} Z_H} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \tag{24}$$

Рассмотрим теперь суммы состояний:

а) Сумма состояний для атомарного водорода определяется выражением:

$$Z_H = g_{эл} g_{яд} f_T^3,$$

в котором $g_{эл}$ и $g_{яд}$ — степень вырождения электронного и ядерного спинов; $g_{эл} = 2j_s + 1$, где $j_s = l + s$, а l и s — азимутальное и спиновое квантовые числа. Так как в данном случае $s = 1/2$ и $l = 0$ в основном состоянии, то $g_{эл} = 2$; $g_{яд} = 2i + 1$, где i — квантовое число ядерного спина. Для атома водорода $i = 1/2$ и, следовательно, $g_{яд} = 2$.

Таким образом, $Z_H = 4f_T^3$, где $f_T = \frac{(2\pi m_H kT)^{3/2}}{h^3}$.

б) Сумма ротационных состояний для активированного комплекса находится из выражения:

$$f_R^{*3} = \frac{g^*}{\sigma^*} \frac{8\pi^2 (8\pi^3 A^* B^* C^*)^{1/2} (kT)^{3/2}}{h^3}, \tag{25}$$

в котором g^* — вырождение электронного спина, равное в данном случае 2, так как имеется неспаренный электрон; σ^* — число симметрии активированного комплекса, равное числу неразличимых ориентаций комплекса, получаемых при вращении. В данном случае $\sigma^* = 1$. A^*, B^*, C^* — моменты инерции активированного комплекса.

Соответственно (25) вычисляется сумма ротационных состояний и для молекулы этилена, в случае которого $g = 1$ и $\sigma = 4$, моменты инерции A, B, C, отличные от таковых для активированного комплекса. Так как не имеется возможности оценить величины моментов инерции активированного комплекса, то мы полагаем

$$A = A^*, \ B = B^* \ \text{и} \ C = C^*.$$

в) Сумма колебательных состояний для активированного комплекса и этилена находится из выражения:

$$f_V^* = f_V = \left(1 - e^{-\frac{hc\nu}{kT}}\right)^{-1}. \tag{26}$$

Эта величина уже вычислялась по формуле (21).

г) Трансляционные суммы состояний для активированного комплекса и молекулы этилена несколько различны и находятся из выражений:

$$f_t^* = \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} \quad \text{и} \quad f_t^3 = \frac{(2\pi m_{C_2H_4} kT)^{3/2}}{h^3}. \tag{27}$$

Произведя подстановку (25), (26), (27) в (24), получаем после соответствующих сокращений для k_2 выражение:

$$k_2 = \gamma_2 \frac{kT}{h} \left(\frac{m_{C_2H_5}}{m_{C_2H_4}}\right)^{3/2} \frac{g^* \sigma}{g \sigma^*} \frac{f_V^2}{4 f_T^3} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \tag{28}$$

Для γ_2 примем значение, равное $1 - \gamma_1 = 0{,}85$; тем самым предполагаем, что выход системы реагирующих атомов из впадины на вершине

энергетического барьера через один и другой перевал не зависит от направления, по которому система попала в углубление. Подставляя в уравнение (28) значения γ_2, g^* g, σ^* и σ, получим

$$k_2 = 1{,}7\,\frac{kT}{h}\left(\frac{m_{\overline{C_2H_5}}}{m_{C_2H_4}}\right)^{3/2}\frac{f_V^2}{f_T^3}\,e^{-\frac{E_0}{RT}}. \qquad (29)$$

Выразив E_0 через энергию активации $E''_{\text{оп}}$, принимаемую равной 10 ккал, после логарифмического дифференцирования (29) получим

$$E_0 = E''_{\text{оп}} + {}^1/_2\,RT - 2Nhc\nu\,(f_V - 1). \qquad (30)$$

Используя (30), преобразуем (29) к виду:

$$k_2 = 1{,}7\,\frac{kT}{h}\left(\frac{m_{\overline{C_2H_5}}}{m_{C_2H_4}}\right)^{3/2}\frac{f_V^2}{f_T^3}\,e^{\left[2\frac{hc\nu}{kT}(f_V-1)\,-\,{}^1/_2\right]}\,e^{-\frac{E''_{\text{оп}}}{RT}}. \qquad (31)$$

С другой стороны, теория столкновений дает для константы скорости бимолекулярной реакции выражение:

$$k_2 = s_2\,Z\,e^{1/2}\,e^{-\frac{E''_{\text{оп}}}{RT}}. \qquad (32)$$

Фактор столкновений Z, вычисляемый в соответствии с кинетической теорией газов, в случае простой бимокулярной реакции, совпадает с величиной $\frac{kT}{h}\frac{f_R^2}{f_T^3}$, вычисляемой по методу переходного состояния [2]. Приняв это, получаем

$$k_2 = s_2\,\frac{kT}{h}\,\frac{f_R^2}{f_T^3}\,e^{1/2}\,e^{-\frac{E''_{\text{оп}}}{RT}}. \qquad (33)$$

Из уравнений (31) и (33) следует значение для s_2:

$$s_2 = \left(\frac{m_{\overline{C_2H_5}}}{m_{C_2H_4}}\right)^{3/2}\frac{f_V^2}{f_R^2}\,e^{\left[2\frac{hc\nu}{kT}(f_V-1)-\frac{1}{2}\right]}\,e^{-1/2}, \qquad (34)$$

в котором все величины, кроме f_R, известны ($f_V = 1{,}135$; $\nu = 1332$ см$^{-1}$; $T = 900°$ K; $m_{\overline{C_2H_5}}$ и $m_{C_2H_4}$ известны). Оценку суммы состояний вращательного движения f_R, входящую в (34), вычислим, используя следующие данные для моментов инерции молекулы этилена, полученных на основании спектроскопических данных:

$$A = 3{,}8\cdot10^{-40};\ B = 27\cdot10^{-40}\ \text{и}\ C = 31\cdot10^{-40}\ \text{г}\cdot\text{см}^2.$$

Используя эти значения, получаем

$$f_R^2 = \frac{(8\pi^2)^{3/2}\,(8\pi^3\,ABC)^{1/2}\,kT}{h^3} = 490{,}23. \qquad (35)$$

Мы положили $\sigma = 1$, так как соотношение для Z, f_R и f_T точно соблюдается лишь для двухатомных молекул, при которых число симметрии в случае различных атомов равно единице. Вычисляя по формуле (34),

получим после производства соответствующих выкладок для s_2 величину:

$$s_2 = 3{,}1 \cdot 10^{-3} \approx 10^{-3}.$$

В экспериментальных работах по кинетике [11] для бимолекулярных стадий сложных реакций, для s_2 обычно без обоснований принимают величину 10^{-2}.

На основании значения стерических факторов можно теперь вычислить значение констант скоростей прямой и обратной реакций, оценить энтропию активации и константу равновесия.

Выводы

1. На основании сопоставления методов переходного состояния и столкновений получены формулы для вычисления стерических факторов в бимолекулярных и мономолекулярных реакциях.

2. Показано, что при мономолекулярных реакцях для вычисления стерического фактора по методу переходного состояния необходимо знание энергии активации реакции; при бимолекулярных реакциях вычисление s не требует знания E.

3. Вычислен стерический фактор мономолекулярной элементарной реакции $\overline{C_2H_5} \to C_2H_4 + H$, который при значении $\gamma_1 = 0{,}15$ равен единице. Это указывает на возможность вычисления константы скорости этой реакции по формуле классической теории мономолекулярных реакций с учетом всех колебательных степеней свободы молекулы.

4. Вычислен стерический фактор бимолекулярной элементарной реакции $C_2H_4 + H \to \overline{C_2H_5}$, который приблизительно равен 10^{-3}. Это значение почти в 10 раз меньше величины s_2, принимаемой без оснований для бимолекулярных реакций в экспериментальных работах.

5. Вычисления стерических факторов по предложенным формулам (9) и (14) тем точнее и тем в меньшей степени зависят от погрешностей в опытных значениях энергии активации, чем меньше величины самих стерических факторов.

6. Предложенный прием аппроксимации неизвестных сумм состояний радикалов известными суммами состояний для близких к ним молекул, как показывают конкретные расчеты, не является слишком грубым и, за отсутствием возможности проведения расчета на основе данных для радикалов, может быть применен в аналогичных случаях.

Саратовский государственный университет

Поступила 10. VII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Раковский. Курс физич. химии. 479, 1939.
2. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсол. скоростей реакций. ГИИЛ, 1948; H. Eiring, M. Polanyi, Zs. phys. Chem., B, **12**, 279, 1931.
3. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул. т. I, ГИТТЛ, 1949.
4. А. Д. Степухович, Журн. общ. химии. **15**, 341, 1945.
5. Н. М. Эмануэль. Промеж. прод. сложн. газов. реакций, Изд-во АН СССР. 1946.
6. Ф. О. Райс и К. К. Райс. Свободные алифатические радикалы. 1937.
7. Mecke, Zs. phys. Chem., B, **17**, 1, 1932.
8. A. Eucken, A. Parts, Zs. phys. Chem., B, **20**, 184, 1933.
9. А. В. Фрост, Журн. общ. химии. **4**, 124, 1934.
10. И. М. Рыжик. Табл. интегралов, сумм. рядов и произведений, ОГИЗ, 1948.
11. Steacie a. Phillips, Journ. Chem. Phys., 4, 461, 1936; Trenner, Morikawa, Taylor, Journ. Chem. Phys., 5, 203, 1937.

ДИНАМИКА ДЕСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

М. В. Товбин и А. Д. Гринберг

Процессы десорбции широко используются в технике. В связи с этим изучение кинетики и динамики этих процессов представляет не только теоретический, но и практический интерес.

При изучении кинетики десорбции с пористых адсорбентов обращают на себя внимание два интересных факта:

1. Различие в скоростях адсорбции и десорбции (при одинаковых условиях проведения процесса).
2. Существование в ряде случаев некоторой части адсорбированного вещества, которое вообще не удаляется с поверхности адсорбента. Эта недесорбируемая часть адсорбтива характеризует так называемую удерживающую способность адсорбента.

Викке [1], изучая кинетику адсорбции и десорбции на активном угле в динамических условиях, показал, что скорость десорбции значительно меньше скорости адсорбции (при одинаковых внешних условиях). На основании специально поставленных исследований он пришел к выводу о том, что различие в скоростях адсорбции и десорбции представляет собой характерную особенность протекания сорбционных процессов в динамических условиях. Это различие в скоростях адсорбции и десорбции Я. Л. Забежинский [2] объясняет особенностями изотермы адсорбции.

Второй факт, часто наблюдаемый при изучении десорбции — удерживающую способность адсорбентов, которая имеет чрезвычайно важное значение в технике,— пытались объяснить различные авторы. Чаней [3] объясняет это явление, исходя из представлений о том, что поглощенный углем пар (или газ) состоит из части, адсорбционно связанной с адсорбентом, и части, сконденсированной в его капиллярах. Сконденсированная часть пара легко удаляется при десорбции в динамических условиях, а адсорбционно связанная удаляется, по мнению Чанея, чрезвычайно трудно и определяет удерживающую способность угля. Это объяснение причины удерживающей способности угля, как показал Я. Л. Забежинский, не может считаться удовлетворительным.

Одним из нас [4] было высказано предположение о том, что удерживающая способность пористых адсорбентов обуславливается возникновением при десорбции в динамических условиях ложного «десорбционного равновесия». При десорбции часть удаляющегося вещества может вновь поглощаться на соседних свободных участках поверхности адсорбента. Можно показать [4], что с уменьшением степени заполнения поверхности адсорбента скорость десорбции падает быстрее, чем скорость адсорбции, и поэтому при некотором минимальном значении степени заполнения поверхности эти скорости становятся практически равными, т. е. почти все десорбирующееся вещество успевает поглотиться на свободных участках поверхности адсорбента. При этом суммарная скорость наблюдаемого процесса практически падает до нуля. Развивая подобное объяснение причины удерживающей способности пористых адсорбентов, удалось вывести уравнение, позволяющее вычислить величину удерживающей способности адсорбентов. Согласно этому уравнению удерживающая способность адсорбента по отношению к данному веществу тем выше, чем больше его коэффициент скорости адсорбции, и тем меньше, чем быстрее удаляются продукты десорбции. Полное удаление вещества при десорбции в динамических условиях, как было показано, возможно лишь в частных случаях.

В настоящей работе мы поставили себе целью изучить закономерности динамики десорбции вещества с пористых адсорбентов током растворителя, а также выяснить причины удерживающей способности пористых адсорбентов.

Экспериментальная часть

Нами была изучена динамика десорбции иода из слоя активированного угля раствором иодистого калия. Иод как объект исследования был выбран вследствие следующих соображений:

1. Процесс адсорбции иода активированным углем изучался рядом исследователей. Так, М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина [5], исследуя адсорбцию J_2 из неводных растворителей углем, показали, что этот процесс не усложняется побочными явлениями. Адсорбция иода углем из водных растворов иодистого калия изучалась П. Данильченко и М. Равичем [6]. Эти авторы нашли, что при комнатной температуре гидролиз иода в присутствии угля практически не имеет места. Для проверки указаний о том, что поглощение иода из водных растворов иодистого калия углем также является истинным адсорбционным процессом, нами были поставлены специальные опыты по выяснению его обратимости. При этом была установлена практически полная независимость величины сорбции от способа, которым достигалось адсорбционное равновесие.

2. Иод легко определяется аналитически даже в весьма разбавленных растворах.

3. Активированный уголь проявляет по отношению к иоду значительную удерживающую способность.

В качестве адсорбента мы применяли зерненый березовый активированный уголь (технический), который дополнительно активировался обработкой 4 N раствором азотной кислоты по М. М. Дубинину [7]. Прокаливание угля проводилось в течение часа в токе углекислого газа при температуре около 1000° С. После активирования уголь просеивался и для опытов применялась фракция с диаметром зерен d = 2,5—3,0 мм. Характеристика угля, применявшегося в различных сериях опытов, приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика угля

	№ 1	№ 2
Влажность в %	1,0	6,5
Зольность в %	0,17	—
Гравиметрич. удельный вес в г/см³	0,20	0,23
Кажущийся удельный вес в г/см³	0,60	0,77
Истинный удельный вес г/см³	1,82	1,92
Общая пористость в %	67,0	60,2

Уголь насыщался иодом из 0,1 N раствора J_2 в 0,1 N KJ. Десорбция иода производилась 0,1 N раствором иодистого калия, который с определенной скоростью протекал через слой угля с адсорбированным иодом. Опыты проводились при постоянной температуре в установке, схематически изображенной на рис. 1.

Для наших опытов было существенно обеспечить постоянную скорость протекания раствора через слой угля с адсорбированным иодом. Это достигалось применением сосуда с насадкой C_1 [8]. Раствор иодистого калия находился в сосуде C, помещенном в водяном термостате, в котором поддерживалась постоянная температура с точностью ± 0,1° С. Подача раствора для десорбции осуществлялась следующим образом: воздух из воздуходувки с определенной скоростью, которая регулировалась моностатом M и измерялась реометром P, поступал в сосуд с раствором иодистого калия (по трубке a) и вытеснял такой же объем раствора. Далее раствор иодистого калия попадал в сосуд для десорбции A через нижний отвод, проходил через слой угля и вытекал через верхний отвод сосуда d в приемник. Сосуд, в котором проводилась десорбция, представлял цилиндрическую трубку длиной 5,0 см и диаметром 2,8 см. Этот сосуд имел стеклянное дно с мелкими отверстиями. На дно сосуда насыпалась навеска угля. Сверху уголь прижимался стеклянной держалкой e с пористым дном. Температура раствора, протекающего через сосуд во время опытов по десорбции, измерялась термометром T. При описанной постановке опытов удавалось поддерживать постоянство скорости тока

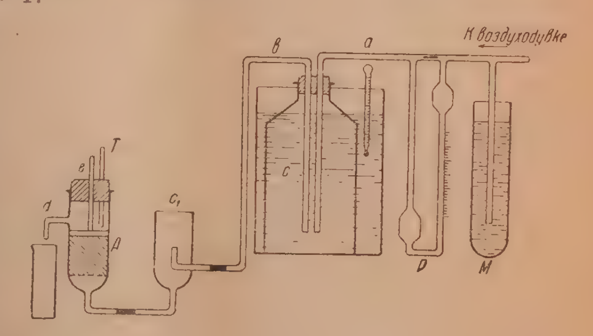


Рис. 1. Схема установки

раствора с точностью до 2—3%. Опыты по измерению скорости десорбции проводились следующим образом: навеска угля (2,5 г) вносилась в определенный объем раствора иода известной концентрации и для достижения адсорбционного равновесия оставлялась на сутки в растворе (при комнатной температуре), а затем дополнительно взбалтывалась с ним в течение 2 час. Предварительными опытами было установлено, что при этом практически достигается состояние равновесия. Количество адсорбированного углем иода определялось по разности концентраций раствора до и после адсорбции. После адсорбции навеска угля полностью переносилась в сосуд для десорбции, и раствор иода возможно полнее отсасывался. Затем через сосуд с углем начинали пропускать раствор иодистого калия. Раствор, вытекающий из сосуда, для десорбции собирался в приемники. Приемники через определенные промежутки времени сменялись, и концентрация иода в каждой порции десорбирующей жидкости определялась титрованием. Для количественного определения следов иода (не дающих иодкрахмальной реакции), с которыми приходилось иметь дело в случаях очень малых скоростей десорбции, мы применяли электрохимический метод, разработанный М. Б. Фельдман [9]. Этот метод позволял с достаточной точностью количественно определять иод при его содержании порядка 0,1 мг/л.

В начале процесса одновременно с десорбцией происходит также и вымывание раствора иода, оставшегося в объеме между зернами угля и в его капиллярах, и только через некоторое время кинетика процесса начинает определяться в основном десорбцией. В связи с этим нами были поставлены специальные опыты с целью определения времени, необходимого для вымывания раствора при различных скоростях тока жидкости через уголь.

При этом было установлено, что отмывание практически полностью заканчивается при скорости тока жидкости $v = 200$ мл/мин. через 2 мин., при $v = 35$ мл/мин. через 10 мин. и при $v = 5$ мл/мин. через 25 мин. В связи с этим скорость десорбции мы начинали измерять лишь после того, как через уголь указанное время пропускали раствор KJ (первую порцию раствора мы собирали отдельно и определяли в ней содержание иода лишь для того, чтобы иметь возможность рассчитать содержание иода a в угле, при котором начинались измерения скорости десорбции).

При описанной постановке опытов удавалось получать достаточно хорошо воспроизводимые результаты. Расхождения между значениями скоростей десорбции в параллельных опытах не превышали 5—8%.

В первой серии опытов мы изучили зависимость скорости десорбции от первоначального содержания иода в слое угля. Для этой серии опытов применялся непросеянный уголь (№ 1) с диаметром зерен 2—3 мм. Высота слоя угля при навеске в 2,5 г составляла 22 мм. Изменение первоначального содержания иода в слое адсорбента достигалось взбалтыванием отдельных навесок угля с различными количествами 0,1 N раствора J_2 в 0,1 N KJ. Десорбция проводилась 0,1 N раствором KJ при температуре 20° C и при объемной скорости тока жидкости $v = 35$ мл/мин. (линейная скорость тока жидкости составляла $w = 5{,}7$ см/мин.).

Для примененного в данной серии опытов угля оказалось, что при величинах адсорбции, меньших 230 мг/г, скорость десорбции практически равна нулю (т. е. иод практически не десорбируется). Поэтому величину адсорбции $a_\infty = 230$ мг/г следует считать удерживающей способностью угля по отношению к иоду. Если удерживающая способность адсорбента обуславливается не «особо прочно» адсорбцией, а, как мы предполагаем, возникновением квази-равновесного состояния — десорбционного равновесия, то это, очевидно, должно сказаться и на изотерме адсорбции. Указанное количество иода (230 мг/г) должно практически необратимо адсорбироваться углем. Для проверки этого вывода мы изучили изотерму адсорбции иода из раствора в 0,1 N KJ тем же самым углем, который применялся в первой серии опытов. Изотерма адсорбции определялась в статических условиях при температуре 20° C. Полученная изотерма изображена на рис. 2.

Как видно из рисунка, при величинах адсорбции (насыщениях), меньших 228 мг/г, равновесная концентрация иода в растворе практически равна нулю (ни одним методом иод в растворе не удается обнаружить), что вполне согласуется с развиваемым нами объяснением причины удерживающей способности угля.

При насыщениях, превышающих удерживающую способность, скорость десорбции $\left(-\frac{da}{dt}\right)$ резко возрастает с увеличением содержания иода в угле.

Как видно из рис. 3, при насыщениях незначительно превышающих удерживающую способность, скорость десорбции мала и практически не зависит от времени. С увеличением насыщения скорость процесса возрастает и вместе с тем все сильнее и сильнее изменяется со временем. Эти

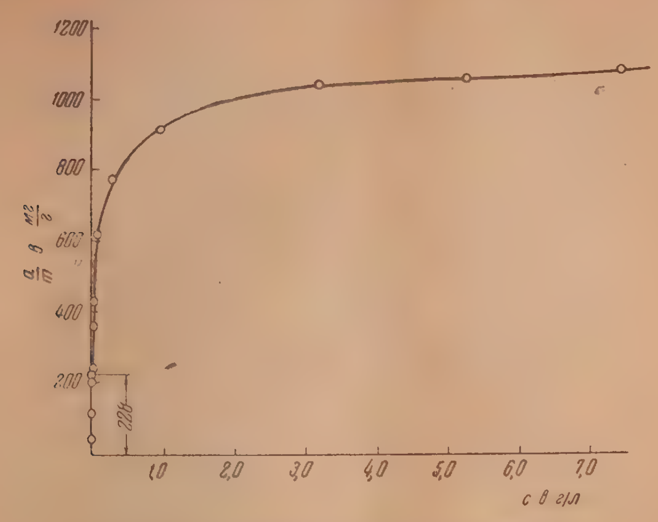


Рис. 2. Изотерма адсорбции иода углем. Уголь № 1; t=20° С

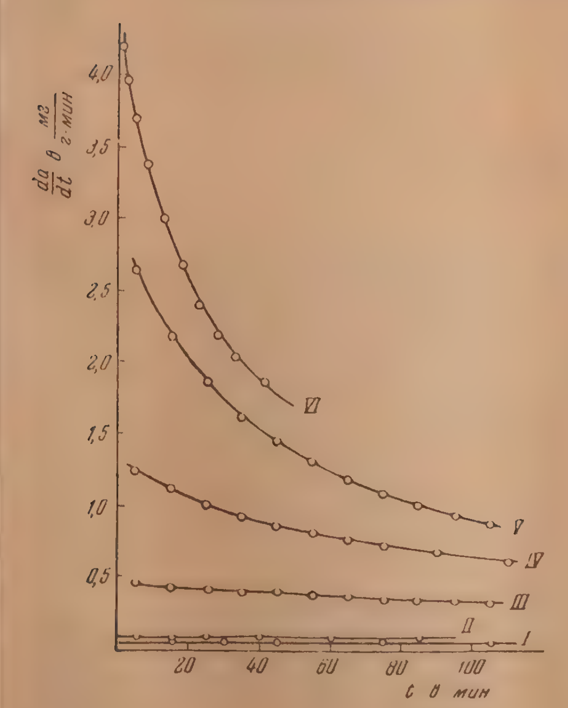


Рис. 3. Зависимость скорости десорбции от времени при различных нагрузках угля. Уголь № 1; $t = 20°$ С; $v = 35$ мл / мин. $I - a_0 = 361{,}3$ мг / г; $II - a_0 = 430{,}7$ мг / г; $III - a_0 = 616{,}4$ мг / г; $IV - a_0 = 761{,}1$ мг / г; $V - a_0 = 882{,}1$ мг / г; $VI - a_0 = 960{,}6$ мг / г

особенности зависимости скорости десорбции от величины насыщения угля иодом достаточно хорошо передаются эмпирическим уравнением:

$$-\frac{da}{dt} = \alpha e^{\beta (a - a_{\infty})}, \qquad (1)$$

где a — насыщение, a_∞ — удерживающая способность угля, α и β — постоянные величины.

При изучении зависимости скорости десорбции от насыщения мы столкнулись со следующим интересным фактом: при больших насыщениях (близких к адсорбционной емкости) скорость десорбции не однозначно определяется содержанием иода в угле. Если начать опыт с определенной степени насыщения, то скорость десорбции оказывается большей, чем в случае, когда та же степень насыщения достигается в результате десорбции. Следует отметить, что подобное явление не наблюдалось при изучении

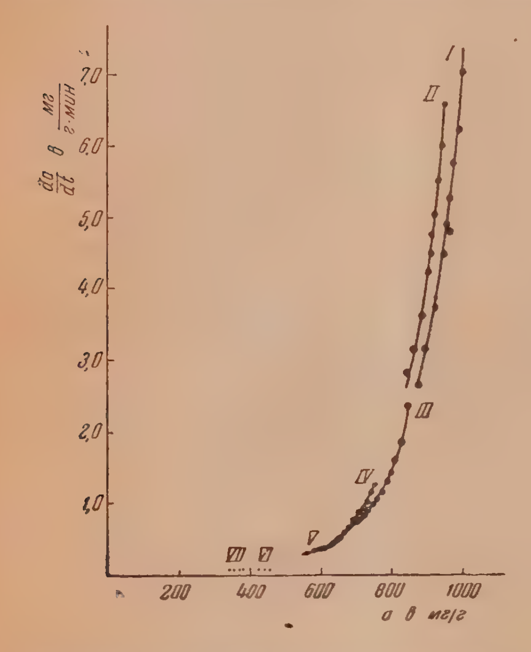


Рис. 4. Зависимость скорости десорбции от нагрузки угля. Уголь № 1; $t = 20°$ C; $v = 35$ мл / мин. $I — a_0 = 1007{,}9$ мг / г; $II — a_0 = 960{,}6$ мг / г; $III — a_0 = 882{,}1$ мг / г; $IV — a_0 = 761{,}1$ мг / г; $V — a_0 = 616{,}4$ мг / г; $VI — a_0 = 430{,}7$ мг / г; $VII — a_0 = 361{,}3$ мг / г

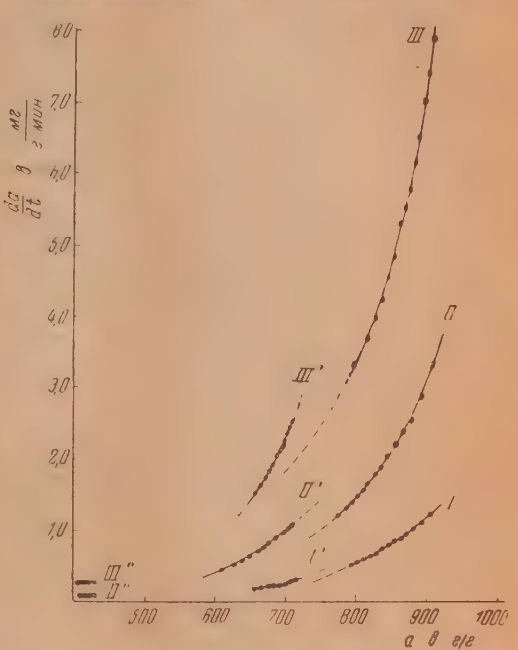
динамики адсорбции и десорбции газов и паров. Как указывают А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Н. Тихонов [10], перерыв в работе слоя при сорбции газов и паров никогда не сказывается на скорости процесса.

Для проверки наблюденной зависимости скорости десорбции от способа достижения данной насыщенности угля иодом нами были проведены специальные опыты. Эти опыты ставились следующим образом: десорбцию иода с образца угля с насыщенностью, близкой к адсорбционной емкости, прекращали через некоторое время после начала опыта и оставляли уголь в десорбционном сосуде, по возможности полно удалив из него раствор, на сутки (или двое суток), а затем возобновляли десорбцию в тех же условиях, при которых она проводилась до перерыва. При этом оказалось, что после возобновления десорбции процесс имеет значительно большую скорость, чем в момент приостановки опыта.

Этот факт позволяет сделать некоторые заключения о кинетическом режиме изучаемого процесса. Совершенно очевидно, что если бы процесс протекал во внешнедиффузионной области, то скорость десорбции однозначно определялась бы величиной насыщенности. В связи с этим приходится предположить, что при высоких насыщениях скорость десорбции, повидимому, лимитируется диффузией в капиллярах угля. Наблюденный факт указывает также на значительную неоднородность поверхности угля и может быть объяснен лишь перераспределением адсорбированного вещества на поверхности угля (при перерыве опыта).

Для уточнения вопроса о кинетическом режиме процесса мы в следую-

щей серии опытов изучили влияние скорости тока растворителя на динамику десорбции иода. Эти опыты представляли интерес также для проверки нашего предположения о причинах удерживающей способности адсорбентов. Если исходить из предположения о том, что удерживающая способность обуславливается особенно прочной адсорбцией, то следует ожидать, что ее величина не должна зависеть от скорости тока десорбирующей жидкости. Если же часть вещества практически не удаляется при десорбции вследствие возникновения квази-равновесного состояния, то она должна уменьшаться по мере увеличения скорости отвода продуктов



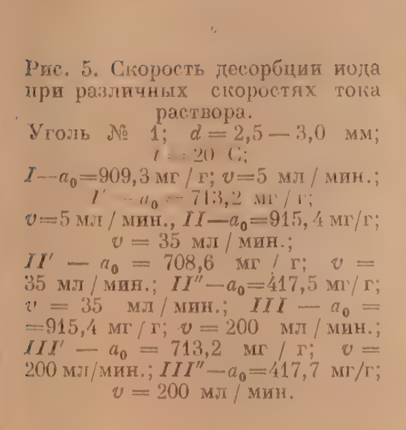


Рис. 5. Скорость десорбции иода при различных скоростях тока раствора.
Уголь № 1; $d = 2{,}5 - 3{,}0$ мм; $t = 20$ С;
$I - a_0 = 909{,}3$ мг / г; $v = 5$ мл / мин.; $I' - a_0 = 713{,}2$ мг / г; $v = 5$ мл / мин., $II - a_0 = 915{,}4$ мг/г; $v = 35$ мл / мин.; $II' - a_0 = 708{,}6$ мг / г; $v = 35$ мл / мин.; $II'' - a_0 = 417{,}5$ мг / г; $v = 35$ мл / мин.; $III - a_0 = 915{,}4$ мг / г; $v = 200$ мл / мин.; $III' - a_0 = 713{,}2$ мг / г; $v = 200$ мл/мин.; $III'' - a_0 = 417{,}7$ мг/г; $v = 200$ мл / мин.

десорбции. Для опытов применялся просеянный уголь (№ 1). Диаметр зерен угля равнялся 2,5—3,0 мм. Опыты проводились при 20° С и при трех различных скоростях тока растворителя (5, 35 и 200 мл/мин.) для образцов угля с одинаковыми насыщениями. Результаты этих опытов приведены на рис. 5.

Как видно из рисунка, с увеличением скорости тока раствора скорость десорбции значительно возрастает. Для зависимости скорости десорбции от скорости тока раствора (при одной и той же насыщенности угля) хорошо оправдывается соотношение:

$$-\frac{da}{dt} = kv^n, \tag{2}$$

где v — скорость тока раствора, k и n — постоянные величины. Скорость тока раствора влияет на динамику десорбции в различной степени в зависимости от величины насыщенности угля. При малых насыщениях это влияние значительно больше, чем при насыщениях, близких к адсорбционной емкости. В связи с этим показатель степени n в уравнении (2) закономерно возрастает с уменьшением насыщенности угля.

Результаты этих опытов указывают на то, что динамика процесса десорбции при малых и средних насыщениях угля, в основном, определяется скоростью внешней диффузии (в соответствии с теорией А. А. Жуховицкого, Я. Л. Забежинского и А. Н. Тихонова). С увеличением насыщенности роль внешней диффузии постепенно уменьшается, и ско-

рость процесса начинает лимитироваться внутренней диффузией. На значение внутренней диффузии указывает также зависимость скорости десорбции от способа достижения определенного насыщения, которое наблюдалось и во второй серии опытов. Как видно из рис. 5, эта зависимость проявляется тем резче, чем больше скорость тока раствора. Этого и следовало ожидать, так как с увеличением скорости тока раствора возрастает скорость внешней диффузии, и поэтому процесс при прочих равных условиях сильнее тормозится диффузией в капиллярах угля.

Мы изучили также зависимость удерживающей способности угля от скорости тока раствора. Для получения сравнимых результатов в качестве удерживающей способности принималась та степень насыщенности угля, при которой скорость десорбции падала до минимально определимого значения (около 10^{γ}/г·мин.). Оказалось, что с увеличением скорости тока раствора значительно уменьшается величина насыщения, при которой достигается эта предельная скорость десорбции. Таким образом, удерживающая способность угля в значительной мере зависит от скорости тока раствора.

В следующей серии опытов мы изучили влияние температуры на скорость десорбции иода. Опыты ставились при одинаковых насыщениях угля (применялся уголь № 2) и при разных температурах (1, 10, 20 и 40° С). Первоначально мы сравнивали (как это принято в литературе) скорости десорбции иода для образцов угля с одной и той же насыщенностью, при разных температурах и одинаковых скоростях тока раствора. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние температуры на динамику десорбции иода; уголь № 2; $d = 2{,}5$—3 мм; $v = 35$ мл/мин.

a в мг/г	$-\frac{da}{dt}$ в $\frac{\text{мг}}{\text{г·мин.}}$		
	10°	20°	40°
850	1,60	2,20	4,00
825	1,30	1,76	3,25
800	1,05	1,50	2,78
775	—	1,25	2,36
750	—	1,00	1,98
725	0,78	0,92	1,68
700	0,64	0,76	1,30
675	—	0,65	1,24
465	0,10	0,16	0,25

Как видно из таблицы, с ростом температуры скорость десорбции довольно значительно увеличивается. Однако, как было показано одним из нас [11], для получения правильных значений температурных коэффициентов скорости гетерогенного процесса, протекающего во внешнедиффузионной области, необходимо сравнивать скорости этого процесса при различных температурах и при соблюдении тождества гидродинамических условий. Для этого необходимо сравнивать скорости процесса, определенные при одинаковых числах Рейнольдса. В этой работе было показано, что температурный коэффициент для процессов, протекающих во внешнедиффузионной области, чрезвычайно мал (скорости процессов практически не зависят от температуры). Представляло интерес проверить эти выводы для скорости десорбции, поэтому мы поставили ряд специальных опытов, в которых измеряли скорость десорбции при разных температурах и скоростях тока раствора, соответствовавших одному и тому же значению числа Рейнольдса. Результаты ряда подобных опытов приведены на рис. 6.

Как видно из рисунка, при небольших насыщениях температурный коэффициент скорости процесса чрезвычайно мал (кривые для разных температур практически совпадают при $t < 40°C$). Этот факт подтверждает вывод о том, что процесс десорбции иода при малых насыщениях угля протекает во внешнедиффузионной области.

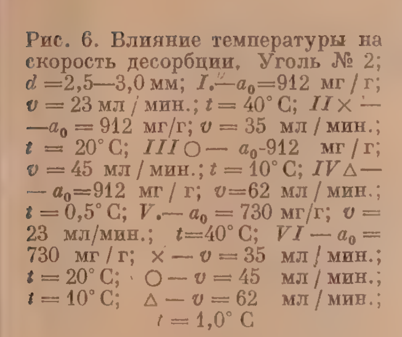
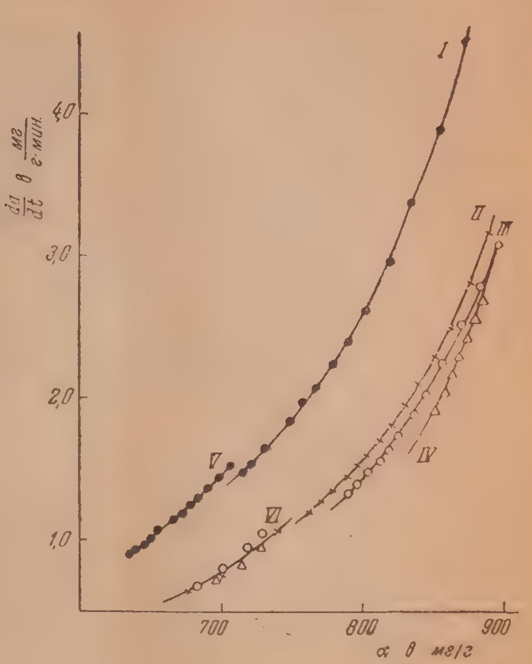


Рис. 6. Влияние температуры на скорость десорбции. Уголь № 2; d =2,5—3,0 мм; I.—a_0=912 мг / г; v = 23 мл / мин.; t = 40° C; II × — —a_0 = 912 мг/г; v = 35 мл / мин.; t = 20° C; III ○ — a_0-912 мг / г; v = 45 мл / мин.; t = 10° C; IV △ — — a_0=912 мг / г; v=62 мл / мин.; t = 0,5° C; V.— a_0 = 730 мг/г; v = 23 мл/мин.; t=40° C; VI — a_0 = 730 мг / г; × — v = 35 мл / мин.; t = 20° C; ○ — v = 45 мл / мин.; t = 10° C; △ — v = 62 мл / мин.; t = 1,0° C



При больших насыщениях несколько возрастают значения температурных коэффициентов скорости процесса, что свидетельствует об увеличении в этих случаях роли внутренней диффузии. Особенно резкое возрастание скорости десорбции иода при температурах выше 40° С нуждается в дополнительном изучении.

Выводы

1. Изучена динамика десорбции иода из слоя активированного угля током раствора иодистого калия.

2. Показано, что некоторая часть иода (свыше 20%) не может быть удалена током растворителя (удерживающая способность).

3. Высказано предположение о том, что удерживающая способность пористого адсорбента может обуславливаться возникновением ложного «десорбционного равновесия», при котором практически все десорбирующееся вещество успевает поглотиться на соседних свободных участках поверхности адсорбента (в связи с чем суммарная скорость процесса становится бесконечно малой). Это предположение доказывается экспериментально тем, что такое же количество иода, которое невозможно десорбировать током растворителя, необратимо адсорбируется углем из раствора, а также зависимостью удерживающей способности угля от скорости тока раствора.

4. Изучено влияние различных факторов (скорости тока раствора и температуры) на характер выходных кривых при десорбции иода.

5. Показано, что в условиях проведенных опытов процесс десорбции

иода протекает в области промежуточной между внешнедиффузионной и внутреннедиффузионной. Скорости внешней и внутренней диффузии соизмеримы, и в зависимости от условий (скорость тока растворителя, степень насыщения иодом) то одна, то другая лимитируют скорость наблюдаемого процесса.

6. Показано, что при условиях, когда кинетика десорбции определяется внутренней диффузией (при высоких насыщениях и при больших скоростях тока растворителя), скорость процесса не однозначно определяется величиной насыщенности. В этих условиях отчетливо проявляется неоднородность поверхности угля.

Институт усовершенствования провизоров
Киев

Поступила
13. VII 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Wicke, Koll. Ztschr., 86, 167, 1939; 93, 130, 1940.
2. Я. Л. Забежинский, Журн. физ. химии, 14, 139, 1940.
3. N. Chanay, A. Roy a. St. John, Ind. Eng. Chem., 15, 124, 1923.
4. М. В. Товбин, Исследование в области кинетики гетерогенных процессов, Диссертация, Киев, 1944.
5. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Журн. физ. химии, 4, 308, 1933.
6. Н. Данильченко, М. Равич, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, ч. хим. 61, 123, 1929.
7. М. М. Дубинин, Журн. Русск. физ. хим. о-ва, ч. хим., 60, 859, 1928.
8. К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, 1948.
9. М. В. Товбин и М. Б. Фельдман, Журн. физ. химии, 18, 818, 1939. М. Б. Фельдман, ДАН УССР, 4, 45, 1939; М. Б. Фельдман, Укр. хим. журн., 15, 234, 1949.
10. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Н. Тихонов, Журн. физ. химии, 19, 293, 1945; 20, 1113, 1946.
11. М. В. Товбин и О. М. Барам, Журн. физ. химии, 23, 406, 1949.

ЭНЕРГИЯ СМЕШЕНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

IV. СИСТЕМЫ ВИСМУТ — ОЛОВО И ВИСМУТ — СВИНЕЦ *

Я. Е. Гегузин и Б. Я. Пинес

В предыдущих статьях [1—3] были изложены результаты определения энергии смешения у систем свинец — олово, висмут — кадмий, висмут — сурьма и использования этих констант для построения расчетных диаграмм равновесия.

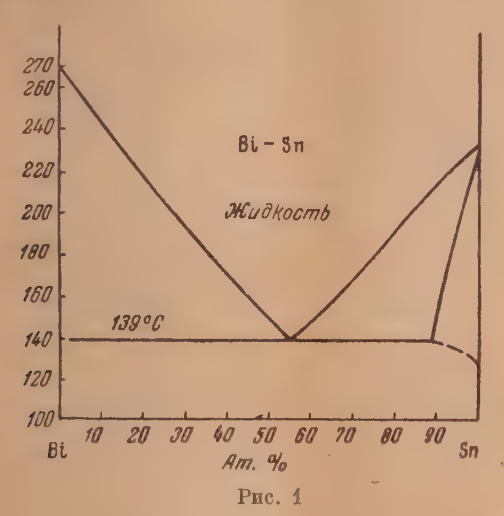


Рис. 1

В системе висмут — олово (рис. 1) наблюдается диаграмма равновесия того же типа, что и в системе свинец — олово. Эти системы представляют интерес в связи с опубликованными данными [4] о строении жидкого эвтектического сплава, которые могут быть сопоставлены с величиной и знаком энергии смешения.

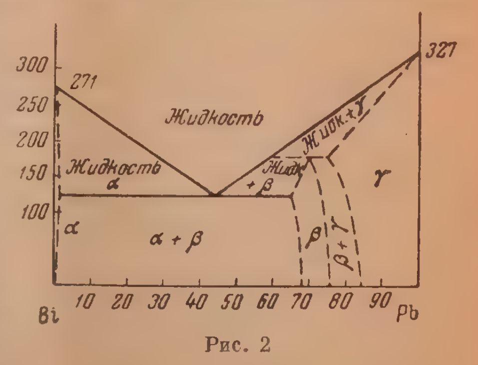


Рис. 2

Система висмут—свинец (рис. 2) отличается от других рассматривавшихся ранее наличием в области, богатой свинцом, двух различных твердых фаз β и γ, границы существования которых точно не определены. По результатам тепловых измерений, проведенных над сплавами этой системы, ниже определяются энергии смешения в жидкой фазе и в твердой γ-фазе.

* В работе частично (измерения со сплавами Bi — Pb)) принимала участие студентка-дипломница Э. М. Ривкина.

Результаты измерений

Измерение теплоемкости в области расслоения у сплавов систем висмут — олово и висмут — свинец были выполнены при помощи высокотемпературного адиабатического калориметра [1]. Применявшийся висмут был «технически чистым», а олово и свинец брались «чистые для анализа».

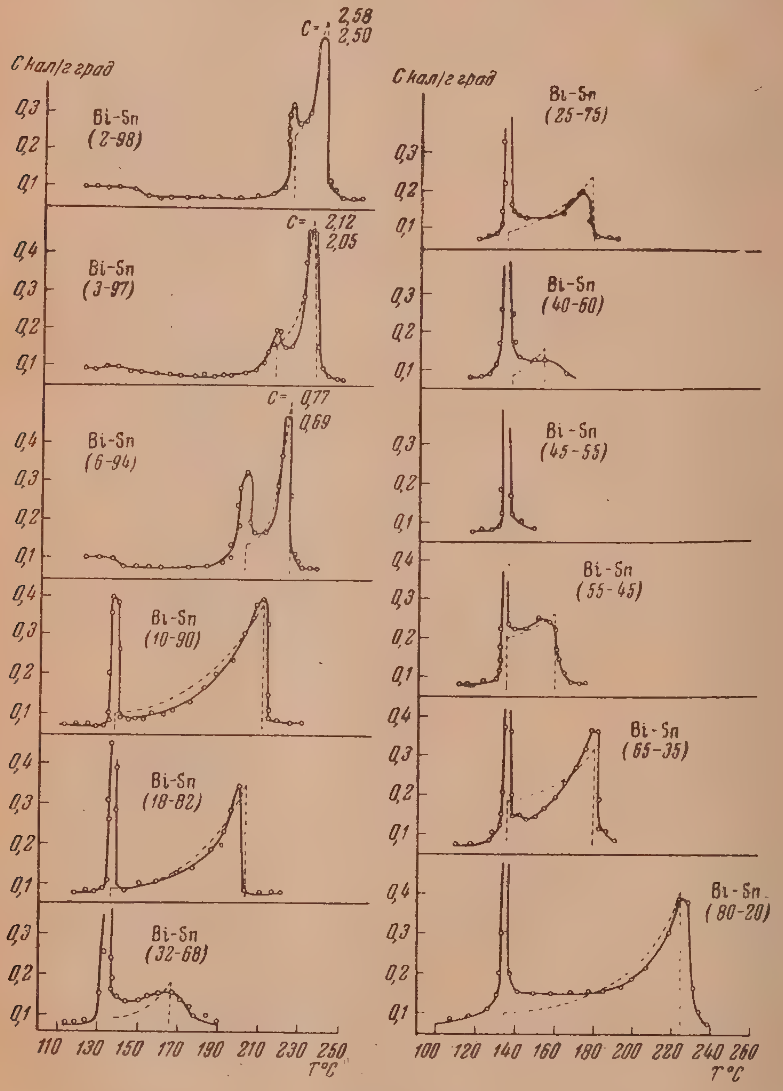


Рис. 3. Сплошные линии — экспериментальные кривые, пунктир — расчетные кривые

Кривые зависимости теплоемкости от температуры в области расслоения $C = C(T)$ для сплавов системы висмут — олово изображены на рис. 3 сплошными линиями. Все эти кривые (за исключением отвечающей сплаву эвтектической концентрации) имеют два «пика», получающиеся при переходе через линии ликвидуса и солидуса, при этом по мере удаления от эвтектической точки в обе стороны «пик». соответствующий

переходу через линию ликвидуса, становится более выраженным. Укажем также, что на кривых, относящихся к сплавам, лежащим в области существования твердого раствора висмута в олове, наблюдается скачкообразное уменьшение теплоемкости при переходе из области существования смеси фаз ($\alpha + \beta$) к области β-фазы.

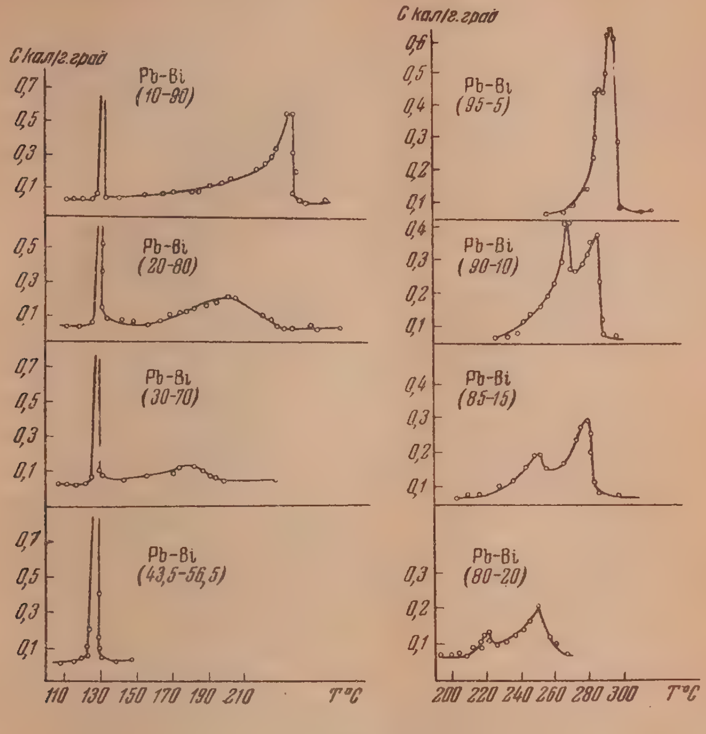


Рис. 4

В системе свинец — висмут нами исследовались лишь сплавы, относящиеся к области существования γ-раствора, доэвтектические сплавы и сплав эвтектической концентрации. Соответствующие кривые $C = C(T)$ изображены на рис. 4.

Обработка результатов

Расчетное определение энергии смешения в жидкой (U_0^{I}) и твердой (U_0^{II}) фазах системы висмут — олово осуществлялось таким же путем, как и в случае системы свинец — олово [1]. Применялись те же расчетные формулы, в которых лишь величина a (концентрация) заменялась на величину $1 - a$ в соответствии с иным расположением на диаграмме равновесия области существования твердого раствора. Найденные энергии смешения соответственно равны: $U_0^{\mathrm{I}} = 0{,}64 \cdot 10^{-13} \frac{\text{эрг}}{\text{част.}}$; $U_0^{\mathrm{II}} = 2.65 \cdot 10^{-13} \frac{\text{эрг}}{\text{част.}}$

Обработка результатов измерений со сплавами системы свинец — висмут затруднена отсутствием измерений со сплавами, концентрация которых относится к области существования β-раствора.

Энергия смешения в жидкой фазе может быть определена по значению «конфигурационных» теплот плавления доэвтектических сплавов ($a < \mu$). Кривые зависимости $Q_{\text{п}}(a)$ и $Q_{\text{к}}(a)$ для данной группы сплавов изображены на рис. 5. В формулу, определяющую полную «конфигурационную» теплоту плавления, входят: а) предел растворимости висмута в свинце, который точно не определен (рис. 1), и б) теплота плавления сплава, соответствующего пределу растворимости, измерение с которым не проводилось. Поэтому для определения энергии смешения в жидкой фазе оказалось целесообразным воспользоваться той частью «конфигурационной»

теплоты плавления, которая расходуется на прохождение области расслоения и которая определяется константами жидкой фазы и чистого висмута (при пренебрежении растворимостью свинца в висмуте).

Как следует из расчета [2]

$$Q_p \mid_{a<\mu} = (\mu - a)\left(U_0^{\mathrm{I}} a + \frac{Q_A}{\mu}\right). \tag{1}$$

Применение этой формулы предполагает, что процесс расслоения осуществляется вполне равновесно, что, вообще говоря, заранее утверждать нельзя. Можно, однако, если известны полные «конфигурационные» теплоты $Q_к(a)$ и значение теплоты плавления сплава эвтектической концентрации, найти равновесное значение теплоты перехода через область расслоения $Q_p(a)$. Для этого следует из $Q_к(a)$ графически

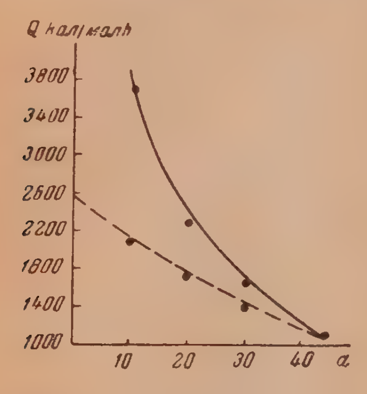


Рис. 5. $Q_п$ — сплошные линии; $Q_к$ — пунктир

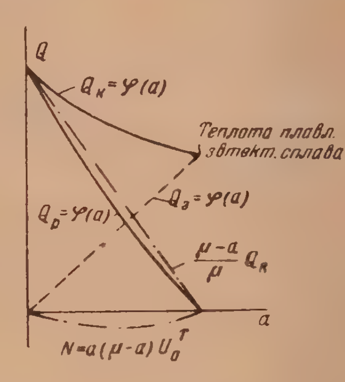


Рис. 6

вычесть то тепло, которое поглощается при переходе через эвтектическую горизонталь при равновесном осуществлении процесса расслоения ($Q_э(a)$). Величина $Q_э(a)$ описывается прямой, соединяющей начало координат с точкой, соответствующей теплоте плавления сплава эвтектической концентрации. Таким образом, величина $Q_p(a)$ определяется по значениям $Q_к(a)$ и теплоты плавления сплава эвтектической концентрации, т. е. по величинам, которые являются полными теплотами и на которые не влияет возможная неравновесность перехода через область расслоения. Вычитая графически из $Q_p(a)$ [см. формулу (1)] линейную часть, получим кривую

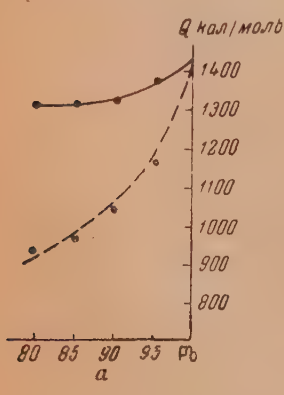


Рис. 7. $Q_п$ — сплошные линии; $Q_к$ — пунктир

$$N = (\mu - a) \cdot a U_0^{\mathrm{I}}, \tag{2}$$

по ходу которой можно определить энергию смешения в жидкой фазе. Описанное построение изображено на рис. 6.

Вычисленная по ходу кривой $Q_p(a)$ величина энергии смешения в жидкой фазе равна $U_0^{\mathrm{I}} = -1{,}2 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.

Энергию смешения в твердой γ-фазе можно найти по величине разности $\Delta U_0 = U_0^{\mathrm{I}} - U_0^{\gamma}$. Для определения ΔU_0 используем данные о «конфигурационной» теплоте плавления сплавов в области γ-фазы (рис. 7).

Если на графике величины $Q_к(a)$, описываемой уравнением (см. [1])

$$Q_к(a) = \widetilde{Q}_A(1 - a) + Q_B a + \Delta U_0 a (1 - a), \tag{3}$$

вычесть прямую, соединяющую значения $Q_к$ чистого свинца и сплава концентрации a_0, то должна получиться кривая:

$$N(a) = (1-a)(a_0 - a)\,\Delta U_0, \tag{4}$$

по ходу которой может быть определена величина ΔU_0 (здесь $a_0 < a < 1$).

Определенная таким образом величина ΔU_0 оказалась равной $\Delta U_0 = -9{,}1\cdot10^{-13}$ эрг/част. Величина U_0^{γ}, вычисленная по разности ΔU_0 и U_{I}^0, составляет $U_0^{\gamma} \cong 8\cdot10^{-13}$ эрг/част. Этот результат следует рассматривать как ориентировочный, так как он получен на основании измерений со сплавами, лежащими в узкой области концентраций. Можно, однако, утверждать, что в области γ фазы энергия смешения положительна и велика.

Теплоемкость в области расслоения

По значениям U_0^{I} и U_0^{II} можно, пользуясь формулами, которые применялись ранее при исследовании системы свинец — олово [1], вычислить ход кривых $C(T)$ для сплавов системы висмут — олово. Расчетные кривые описывают ход $C(T)$ при равновесном осуществлении процесса расслоения. Они изображены пунктирными линиями на графиках соответствующих экспериментальных кривых. Сравнивая экспериментальные кривые с расчетными, будем различать три группы сплавов: сплавы, состав которых соответствует существованию раствора висмута в олове, доэвтектические и заэвтектические сплавы. У первой группы сплавов расчетные кривые при температуре перехода через линию солидуса имеют скачок, существенно меньший, чем наблюдаемый на экспериментальных кривых; на расчетных кривых также почти отсутствует имеющееся на экспериментальных кривых падение теплоемкости, которое следует за скачком. Второй скачок на экспериментальных и расчетных кривых совпадает лучше. Показательны в этом смысле кривые для сплава висмут — олово (10—90%).

Описанные расхождения между экспериментальными и расчетными кривыми, получившиеся для сплавов рассматриваемой группы, указывают на то, что процесс расслоения осуществляется неравновесно, при этом в начале процесса расслоения имеет место поглощение некоторого избыточного количества тепла, а на последующих этапах поглощается количество тепла, меньше соответствующего равновесному процессу.

Процесс расслоения заэвтектических и доэвтектических сплавов осуществляется в наших опытах также не вполне равновесно; при этом, по мере приближения к эвтектической концентрации с одной и другой стороны степень неравновесности возрастает.

В связи с тем, что расслоение в сплавах системы висмут — олово осуществляется неравновесно, величина энергии смешения, вычисленная по скачкам теплоемкости при переходе в жидкую фазу, не может быть полностью достоверной. Обращает, однако, на себя внимание то обстоятельство, что скачки теплоемкости обнаруживают закономерные изменения с концентрацией, заключающиеся в возрастании ΔC по мере удаления от эвтектической концентрации. Это обстоятельство является косвенным указанием на то, что к концу прохождения области расслоения процесс приближается к равновесному. На основании этого соображения было предпринято определение U_0^{I} по формуле [5]

$$\frac{\Delta C}{NT} = \left(\frac{dx}{dT}\right)^2 \left[\frac{kT}{x(1-x)} - 2U_0^{\mathrm{I}}\right]. \tag{5}$$

Так же как и в случае системы свинец — олово [1] был построен график зависимости $\dfrac{\Delta C}{NT\left(\dfrac{dx}{dT}\right)^2}$ от $\dfrac{kT}{x(1-x)}$; U_0^{I} определялась по пересечению

прямой с осью абсцисс (рис. 8). Найденная величина U_0^{I} оказалась равной $U_0^{\mathrm{I}} = +0{,}44 \cdot 10^{-13}$ эрг/част. Аналогичное построение было выполнено и для сплавов свинец — висмут; найденная величина U_0^{I} оказалась равной $U_0^{\mathrm{I}} = -1 \cdot 10^{-13}$ эрг/част. (рис. 9). Это определение U_0^{I} является приближенным, однако правильность знака U_0^{I} не вызывает сомнений.

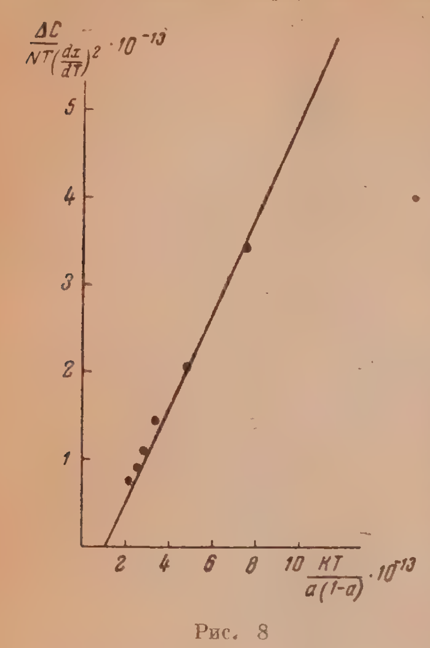


Рис. 8

Положительный знак энергии смешения в жидкой фазе системы висмут — олово находится в согласии с результатами рентгенографического исследования строения жидкой эвтектики этой системы, проведенного В. И. Даниловым и И. В. Радченко [4], где было обнаружено отсутствие полного молякулярного перемешивания. При рентгенографическом исследовании строения жидкого сплава эвтектической концентрации системы свинец — висмут этими авторами также было обнаружено отсутствие молекулерного перемешивания, которое они истолковали как образование в жидкой фазе комплексов, обогащенных атомами одного из компонент. Энергия смешения в жидкой фазе системы висмут — свинец, найденная по данным тепловых измерений и по положению кривой ликвидуса на диаграмме, отрицательна. Этот факт следует рассматривать как указание на то, что результаты рентгенографического исследования в случае системы висмут — свинец следует, вероятно, толковать иначе, предполагая образование в жидкой фазе комплексов типа $A_m B_m$, которые с повышением температуры должны распадаться. Для решения вопроса о строении жидких сплавов системы висмут — свинец желательны дополнительные рентгенографические исследования сплавов в широком диапазоне концентраций и при различных температурах. (Ср. тезисы доклада А. И. Даниловой и В. И. Данилова, опубликованные в июне 1950 [7].)

Рис. 9. $U_0 = 1 \cdot 10^{-13}$ эрг / част.

Расчет диаграмм

Расчет диаграммы равновесия системы висмут—олово осуществлялся по уравнениям, данным в [5] для случая трехфазных диаграмм, при этом были приняты следующие значения энергий смешения: $U_0^{\mathrm{I}} = 0{,}55 \cdot 10^{-13}$ эрг/част; $U_0^{\mathrm{II}} = 2{,}65 \cdot 10^{-13}$ эрг/част. Взято значение U_0^{I} среднее из определенных по ходу $Q_{\text{к}}(a)$ и $\Delta C(a)$ (т. е. среднее между 0,64 и $0{,}44 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.), так как объективно нельзя отдать предпочтение ни одному из получившихся значений. Рассчитанная диаграмма изображена пунктиром на рис. 10. Обращает на себя внимание существенное смещение предела растворимости висмута в олове, по сравнению с экспериментально определенными. По данным диаграммы найденная величина U_0^{II} занижена.

Совпадение расчетной и экспериментальной линий солидуса имело бы место при $U_0^{II} = 4{,}6 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.

Расхождение величин энергий смешения, полученных из тепловых измерений и из диаграммы, может в данном случае объясняться приближением, принятым при расчете. Именно, мы пользовались для энергии раствора формулой, в которой учтена лишь квадратичная зависимость от концентрации, между тем с учетом так называемой корреляции (см. [6])

$$\frac{\Delta E}{kT} = \frac{U_0}{kT} x(1-x) + \left(\frac{U_0}{kT}\right)^2 x^2 (1-x)^2.$$

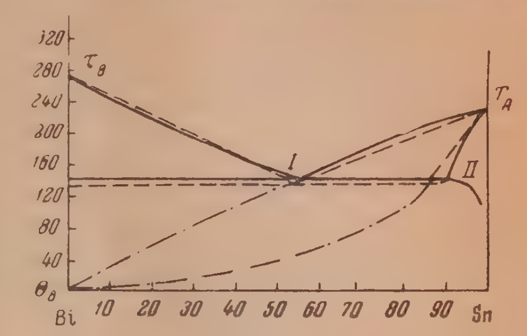


Рис. 10. $U_0^{I} = 0{,}55 \cdot 10^{-13}$ эрг / част.; $U_0^{II} = 2{,}65 \cdot 10^{-13}$ эрг / част. Экспериментальные линии — сплошные; фиктивные линии — штрих-пунктир; расчетные линии — пунктир

Использованное нами приближение справедливо при $\frac{U_0}{kT} x(1-x) < 1$ или $U_0 < 4kT$.

У системы висмут — олово (в отличие от других исследовавшихся ранее систем) это условие соблюдается плохо. На рис. 10 штрих-пунктирной линией показан ход фиктивных линий ликвидуса и солидуса, которые описывали бы диаграмму плавкости, образуемую висмутом и фиктивной модификацией олова, имеющего решетку висмута. «Температура плавления» этой фиктивной модификации олова, определенная из тепловых измерений, оказалась равной $\tilde{T} = 279°$ K.

Осуществить полный расчет диаграммы равновесия свинец — висмут не удалось из-за отсутствия сведений о полной системе констант, нужных для расчета. Можно, однако, по положению доэвтектической линии ликвидуса вычислить энергию смешения в жидкой фазе и сравнить ее с экспериментально определенной. Расчет показал, что $U_0^{I} = -0{,}93 \cdot 10^{-13}$ эрг/част. Это значение близко к найденному на основании результатов тепловых измерений.

Выводы

1. Исследованы теплота плавления и дополнительная теплоемкость в области расслоения для сплавов свинец — висмут и висмут — олово.

2. По данным тепловых измерений вычислены энергии смешения в твердой и жидкой фазах. Они оказались равными:

в системе висмут — олово $U_0^{I} = 0{,}55 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.;

$U_0^{II} = 2{,}65 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.;

в системе висмут — свинец $U_0^{I} = -1{,}1 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.;

$U_0^{\gamma} = +8 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.

3. Установлено, что в системе висмут — олово при скоростях нагрева $\sim 1/100$ град/сек. процесс расслоения осуществляется частично неравновесно.

4. Значения энергии смешения в жидкой фазе у обеих систем сопоставлены с данными рентгенографического исследования структуры жидких сплавов этих систем. В системе висмут — олово имеется согласие между

данными тепловых и структурных исследований. В системе свинец — висмут получилось расхождение результатов, выяснение которого требует дополнительных рентгеновских исследований.

5. Данные тепловых измерений со сплавами висмут — олово использованы для расчета диаграммы равновесия. Расчетная диаграмма близка к экспериментальной, но значения предела растворимости висмута в олове оказались несовпадающими (81% согласно расчету и 90% согласно экспериментальной диаграмме).

Академия Наук УССР
Физико-технический институт
Харьков

Поступила
28. VII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Е. Гегузин, Б. Я. Пинес, Журн. физ. химии, **25**, 1228, 1951.
2. Я. Е. Гегузин, Б. Я. Пинес, Журн. физ. химии, **25**, 1930, 1951.
3. Я. Е. Гегузин, Б. Я. Пинес, Журн. физ. химии, **26**, 27, 1952.
4. В. И. Данилов, И. В. Радченко, ЖЭТФ, **7**, стр. 1937.
5. Б. Я. Пинес, Журн. физ. химии, **23**, 625, 1949.
6. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, **9**, 481, 1939.
7. А. И. Данилова и В. И. Данилов, Тезисы докладов третьего совещания по применению рентгеновых лучей к исследованию материалов, 19—24. VI. 1950 г., М.— Л., Изд-во АН СССР.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

III. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА

А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев

В последнее время в литературе появился ряд сообщений, посвященных кинетике каталитической полимеризации виниловых соединений. Механизм каталитической полимеризации диеновых соединений до сих пор не изучался.

В настоящей работе исследовалась каталитическая полимеризация изопрена в присутствии катализатора $SnCl_4$ в растворе хлористого этила.

Каталитическая полимеризация изопрена исследовалась дилатометрическим методом. Концентрация мономера варьировалась от 0,4 моль/л до 100 %, концентрация катализатора от 0,005 до 0,45 моль/л.

Полимеризация проводилась при 20, 0 и —80° С. При исследовании реакции в 100 % мономере было установлено, что при —80° С изопрен не полимеризовался даже в присутствии высоких концентраций катализатора —0,13 моль/л.

При повышении температуры до 0° С и выше наблюдалась полимеризация изопрена. Полимеризация изопрена, растворенного в хлористом этиле, имела место и при —80° С. На рис. 1 и 2 приведены кривые, характеризующие протекание процесса при различных начальных концентрациях мономера и катализатора и различных температурах.

Как видно из приведенных кривых, при полимеризации изопрена при 0° С наблюдается возрастание скорости реакции во времени. При проведении реакции при 20° С также имеет место ускорение реакции. Аналогичный эффект наблюдался нами при каталитической полимеризации стирола, в области высоких концентраций стирола [1] (~2,5 моль/л).

Для изопрена возрастание скорости во времени наблюдалось как при высоких, так и при весьма низких концентрациях мономера ~0,4 моль/л. Максимальная скорость реакции возрастала с ростом концентрации катализатора и мономера. Возрастание скорости реакции во времени не наблюдается при —80° С, а также при проведении реакции в 100 % мономере.

Анализ полимеров

Были определены молекулярные веса, общая ненасыщенность, соотношения чисел внешних и внутренних двойных связей, а также температура стеклования T_g * полимеров изопрена. Согласно полученным данным общая ненасыщенность полимеров при каталитической полимеризации изопрена понижена.

Общая ненасыщенность полимеров мало зависит от температуры по-

* Общая ненасыщенность, соотношения чисел внешних и внутренних двойных связей и T_g полимеров были измерены Ю. М. Малинским и Н. В. Маклецовой в нашей лаборатории.

лучения полимеров и концентрации катализатора и несколько возрастает с ростом концентрации мономера. Соответствующие данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ оп.	Темпер. полимериз. в °C	Конц. $SnCl_4$ в моль/л	Концентр. изопрена в моль/л	Молекул. вес полиизопрена	T_g в °C	Общая ненасыщ. в %	Число внешн. двойн. связей в %	Число внутр. двойн. связей в %
210	0	0,043	1,470	2800	77	54	30	70
211	0	0,0047	1,520	3000	75	56	25	75
195	0	0,0400	1,970	3800	—	53	26,5	73,5
197	0	0,0340	0,407	1831	—	—	—	—
181	0	0,0230	2,550	—	34	—	—	—
192	0	0,0675	100%	—	—10	74,7	35	65
193	0	0,1350	100%	—	—	77,2	—	—
183	—80	0,0388	2,410	—	42	60	33	67
189	—80	0,0155	6,202	3770	20	73	30	70
199	—80	0,0414	1,316	2150	—	—	—	—

Как видно из приведенной табл. 1, T_g полиизопрена мало зависит от температуры полимеризации и концентрации катализатора и понижается с ростом концентрации мономера. Было найдено, что молекулярный вес

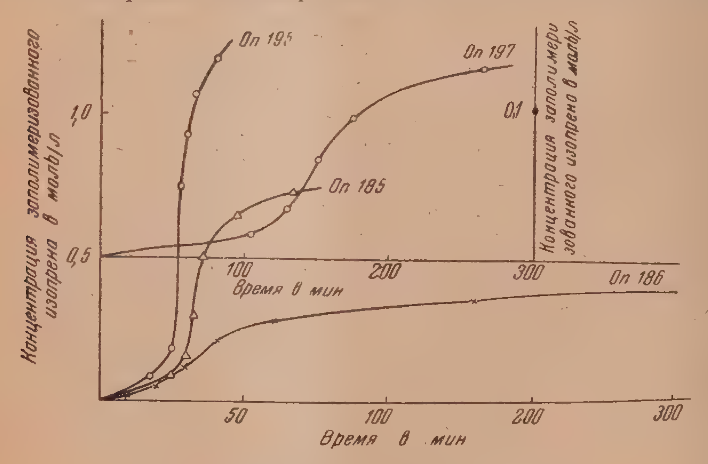


Рис. 1. Полимеризация изопрена при 0 С°.

№ опыта	Нач. конц. изопрена в моль / л	Конц. $SnCl_4$ в моль / л
185	1,362	0,0416
186	1,313	0,0049
195	1,968	0,0398
197	0,4074	0,0340

полимеров изопрена не зависит от концентрации катализатора и возрастает с ростом концентрации мономера (табл. 1).

Однако при проведении полимеризации в 100% мономере молекулярный вес падает, повидимому, вследствие понижения диэлектрической постоянной среды. В этом случае температура стеклования T_g полимеров

ниже комнатной температуры — полимеры представляют собой очень вязкие жидкости.

При понижении температуры от 0 до —80° С молекулярный вес полиизопрена не только не возрастает, но даже несколько снижается (табл. 1).

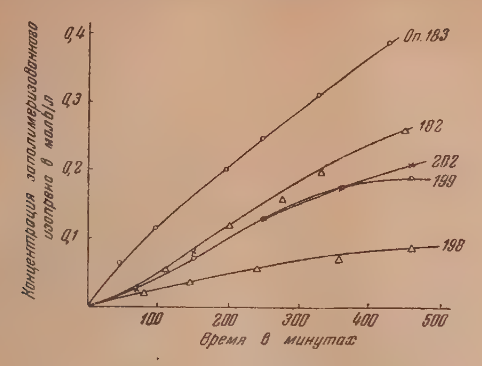


Рис. 2. Полимеризация изопрена при — 78° С.

№ опыта	Нач. конц. изопрена в моль / л	Конц. $SnCl_4$ в моль / л	Конц. HCl в моль / л
199	1,316	0,0414	0
198	1,305	0,0390	0,060
			Конц. H_2O в моль / л
202	1,562	0,0474	0,071
183	2,413	0,0388	0
182	2,602	0,0166	0

Влияние добавок

Было установлено, что в присутствии добавок H_2O и HCl возрастание скорости реакции во времени не наблюдается (аналогичное действие HCl

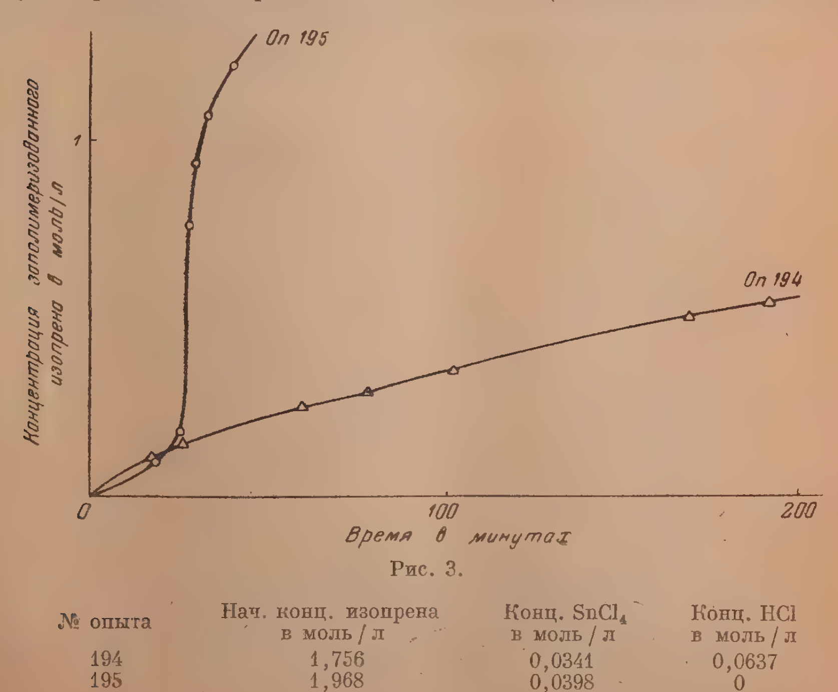


Рис. 3.

№ опыта	Нач. конц. изопрена в моль / л	Конц. $SnCl_4$ в моль / л	Конц. HCl в моль / л
194	1,756	0,0341	0,0637
195	1,968	0,0398	0

наблюдалось нами при каталитической полимеризации стирола в области высоких концентраций мономера [1]).

При 0° С добавки H_2O и HCl вызывают некоторое возрастание скорости реакции в начальной стадии процесса полимеризации. Соответствующие кривые приведены на рис. 3 и 4.

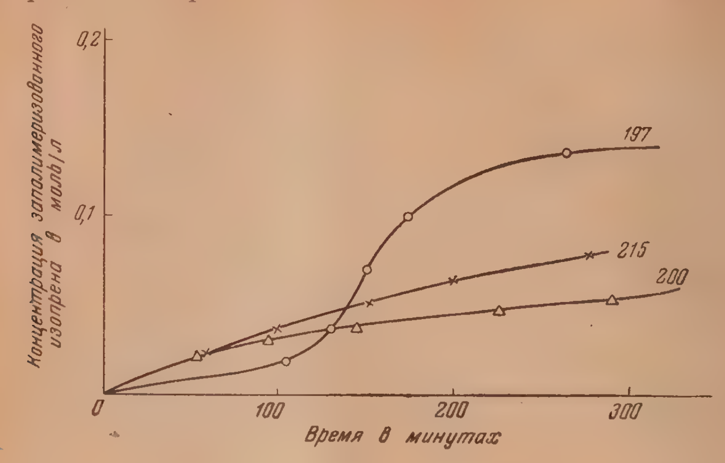


Рис. 4.

№ опыта	Нач. конц. изопрена в моль / л	Конц. $SnCl_4$ в моль / л	Конц. HCl в моль / л
197	0,4074	0,0340	0
200	0,3199	0,0374	0,0630
			Конц. H_2O в моль / л
215	0,4953	0,0355	0,0565

При исследовании влияния добавок H_2O было установлено, что в присутствии воды образуется небольшой белый осадок, повидимому, $Sn(OH)_4$. Количество этого осадка возрастает с ростом концентрации H_2O. При соотношении молярных концентраций $SnCl_4 : H_2O = 1 : 4$ (исследование про-

Таблица 2

№ оп.	Температура полимериз. в °C	Конц. $SnCl_4$ в моль/л	Конц. HCl в моль/л	Конц. изопрена в моль/л	Молек. вес	T_g	Общ. насыщ. в %	Число внешн. двойных связей в %	Число внутр. двойн. связей в %
195	0	0,040	0	1,970	3800	—	53,0	26,5	73,5
194	0	0,034	0,064	1,756	1660	—	53,5	47,5	52,5
197	0	0,034	0	0,407	1830	—	—	—	—
196	0	0,033	0,063	0,460	1200	—	—	—	—
200	0	0,037	0,063	0,320	900	—	—	—	—
			Конц. H_2O в моль/л						
215	0	0,035	0,0565	0,495	1000	86	53	—	—
			Конц. HCl в моль/л						
199	—80	0,041	0	1,316	2150	—	—	—	—
198	—80	0,039	0,060	1,305	1480	—	—	—	—

водилось при концентрации катализатора 0,01 моль/л), полимеризация не имела места.

При —80° C HCl не только не повышает скорости полимеризации, но даже несколько снижает ее. Добавка H_2O при —80° C не влияла на скорость процесса (рис. 2, кривые *199*, *198* и *202*). Как и при каталитической полимеризации стирола, добавки H_2O и HCl понижают молекулярный вес образующихся полимеров.

Температура мало влияет на молекулярный вес полимеров в присутствии добавок HCl. Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Обсуждение результатов

Согласно приведенным данным при каталитической полимеризации изопрена наблюдалось возрастание скорости реакции во времени. Представлялось вероятным, как и в случае каталитической полимеризации стирола, что это ускорение обусловлено автокаталитическим нарастанием числа активных центров, происходящим при разветвленном цепном процессе полимеризации. Разветвление реакционных цепей осуществляется тут, вероятно, при столкновении комплекса мономер — катализатор с концом растущей цепи *, за счет порций энергии, освобождающейся при элементарных актах роста цепи.

Эффект является специфичным для каталитической полимеризации, где (для ряда процессов) тепловой эффект реакции роста цепи больше энергии активации инициирования. Из предложенной трактовки следует, что ускорение реакции должно возрастать с ростом концентрации катализатора и мономера. Такая зависимость ускорения от концентрации катализатора и мономера подтверждается экспериментально. При каталитической полимеризации стирола в хлористом этиле с катализатором $SnCl_4$ ускорение реакции во времени наблюдалось лишь в области высоких концентраций стирола (~2,5 моль/л до 100% концентрации). Для изопрена это нарастание скорости наблюдалось в области значительно более низких концентраций (~1 моль/л и ниже), что обусловлено, повидимому, меньшей энергией активации реакции инициирования при каталитической полимеризации растворов изопрена в хлористом этиле со $SnCl_4$ и, следовательно, большей вероятностью реакции разветвления **.

Предложенная нами трактовка разветвления реакционных цепей при каталитической полимеризации стирола и изопрена подтверждается тормозящим действием добавок HCl на этот эффект. В присутствии добавок HCl ускорение реакции во времени не имеет места.

Как уже указывалось в нашей предыдущей работе, в присутствии HCl катализатором являются очень активные H^+-ионы, и тут скорость реакции лимитируется только низкой концентрацией H^+-ионов вследствие малой диссоциации комплекса $HCl \cdot SnCl_4$ на ионы. Поэтому эффект ускорения реакции, наблюдаемый в присутствии $SnCl_4$, при наличии добавок HCl не имеет места. Возрастания скорости реакции во времени не наблюдалось при —80° C как для стирола, так и для изопрена.

В 100% мономере изопрена при —80° C полимеризация не имела места. Это обусловлено, очевидно, повышением энергии активации инициирования при понижении диэлектрической постоянной среды ***.

Протекание реакции без нарастания скорости во времени в 100%

---

* Вероятность такого столкновения возрастает при ионной полимеризации вследствие того, что полярный комплекс мономер — катализатор, повидимому, ориентирован в поле растущей цепи.

** Из экспериментальных данных при сравнении скоростей полимеризации и молекулярных весов образующихся полимеров стирола и изопрена в хлористом этиле с катализатором $SnCl_4$ следует, что скорость реакции инициирования для изопрена больше, чем для стирола.

*** Зависимость энергии активации реакции инициирования от диэлектрической постоянной среды наблюдалась нами также при каталитической полимеризации стирола с $SnCl_4$.

мономере при 0 и 20° С обусловлено тут более высокой энергией активации реакции инициирования в среде с малой диэлектрической постоянной.

Согласно приведенным данным, при понижении температуры полимеризации до —80° С молекулярный вес полиизопрена не возрастает, а даже несколько падает. Для стирола молекулярный вес с понижением температуры полимеризации возрастал.

Такая разная зависимость молекулярного веса полистирола и полиизопрена от температуры полимеризации обусловлена тем, что величина $\frac{K_2}{K_3}$ (отношение константы скорости роста цепи к константе скорости обрыва цепи) для изопрена в несколько раз меньше, чем для стирола.

Для стирола, повидимому, $E_2 - E_3 < 0$, и поэтому с понижением температуры молекулярный вес возрастает. Для изопрена $E_2 - E_3 \geqslant 0$ *.

Как и при каталитической полимеризации стирола, добавки H_2O и HCl понижают молекулярный вес образующегося полиизопрена. Это уменьшение молекулярного веса обусловлено, повидимому, уменьшением энергии активации обрыва цепи в присутствии добавок H_2O и HCl [см. [1] уравнение (23)].

Отсутствие зависимости молекулярного веса полиизопрена от температуры при проведении реакции в присутствии добавок HCl также, повидимому, объясняется малой энергией активации обрыва цепи в присутствии HCl. Как указывалось выше, при —80° С добавки HCl понижают скорость полимеризации. Представляется вероятным, что это уменьшение скорости обусловлено понижением константы диссоциации комплекса $HClSnCl_4$ на ионы при —80° С.

Было установлено, что полимеры изопрена обладают пониженной общей ненасыщенностью. Это понижение содержания двойных связей в полимере обусловлено как структурными разветвлениями, происходящими при взаимодействии карбониевого иона с двойными связями других полимерных молекул, так и взаимодействием карбониевого иона растущей цепи с двойными связями той же цепи с образованием замкнутых колец в полимерной молекуле. При полимеризации изопрена возможно протекание реакции по месту 1—2, 1—4 и 3—4. При этом структура соответствующих звеньев цепи следующая.

1. Полимеризация по месту 1—2:

```
            CH3
            |
~~~~CH2 — C~~~~
            |
            CH
            ||
            CH2
```

2. Полимеризация по месту 1—4:

```
~~~~CH2 — C = CH — CH2~~~~
          |
          CH3
```

Полимеризация по месту 3—4:

```
~~~~CH2 — CH~~~~
          |
          C — CH3
          ||
          CH2
```

При каталитической полимеризации наиболее реакционноспособными будут, повидимому, двойные связи, остающиеся в полимере при полиме-

* Возможно также, что понижение молекулярного веса с понижением температуры обусловлено отсутствием при низкой температуре молекулярного разветвления цепей. Такое разветвление цепей, вероятно, имеет место при 0° С и выше и происходит при взаимодействии двойных связей растущей цепи с комплексом мономер — катализатор. Молекулярное разветвление цепи приводит к повышению общей скорости полимеризации.

ризации по месту 3—4, и наименее реакционноспособными будут двойные связи полимерного звена при полимеризации по месту 1—2.

С ростом концентрации мономера общая ненасыщенность несколько возрастает, а температура стеклования соответственно понижается, что связано с понижением вероятности взаимодействия цепи с двойными связями полимерной молекулы.

Методика исследования

1. Дозировка изопрена, $SnCl_4$, хлористого этила, хлористого водорода и воды описана в нашей предыдущей работе. Там же описана конструкция применявшегося нами дилатометра [1].

При проведении полимеризации при —80° С в дьюаровский стакан со смесью сухого льда со спиртом помещались 2 дилатометра: основной и контрольный.

Контрольный дилатометр обладал таким же объемом и капиллярами, как и основной и наполнялся раствором того же состава, но не содержал $SnCl_4$.

Контрольный дилатометр служил для корректировки изменений уровня основного дилатометра, происходящих за счет колебаний температуры термостата.

2. Изопрен очищался путем двукратной обработки 10% раствором едкого натра, после чего промывался водой, сушился прокаленным хлористым кальцием, затем металлическим натрием и перегонялся на установке с дефлагматором со стеклянной спиралью. Изопрен хранился в вакууме и перед употреблением дважды подвергался переконденсации в вакууме.

3. Общая ненасыщенность определялась методом Кемпа (при помощи Cl — J).

4. Число внешних двойных связей определялось по методу Кольтгофа и Ли [2].

5. Температура стеклования $[T_g]$ полимеров определялась при помощи динамометрических весов В. А. Каргина [3].

В заключение выражаем благодарность Ю. М. Малинскому и Н. В. Маклецовой за определение общей ненасыщенности, числа внешних двойных связей в полимере и температуры стеклования полиизопрена.

Выводы

1. Данные по каталитической полимеризации изопрена с $SnCl_4$ в растворителе хлористом этиле согласуются с данными, полученными при каталитической полимеризации стирола, и дополняют их рядом зависимостей, обусловленных спецификой строения молекулы изопрена и ее карбониевого иона.

2. Как и при полимеризации стирола с $SnCl_4$, каталитическая полимеризация изопрена в растворе хлористого этила протекает с возрастанием скорости реакции во времени. Этот эффект обусловлен автокаталитическим возрастанием числа активных центров при разветвленном цепном процессе.

Как и при полимеризации стирола с $SnCl_4$, разветвление реакционных цепей протекает с участием молекулы катализатора. Эффект ускорения реакции более резко выражен для изопрена, чем для стирола.

3. В согласии с предложенным механизмом, в присутствии HCl возрастание скорости реакции во времени не имеет места. Как и при каталитической полимеризации стирола, добавки HCl и воды понижают молекулярный вес образующихся полимеров.

4. Разветвленный цепной механизм полимеризации изопрена не имеет места при —80° С и в 100% мономере.

5. Полимеры полиизопрена обладают пониженной ненасыщенностью, что объясняется взаимодействием растущей цепи с двойными связями полимерных молекул.

6. Понижение концентрации мономера сопровождается понижением общей ненасыщенности и ростом температуры стеклования

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
18. IX. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев, Журн. физ. химии, 23, 516, 1949.
2. J. M. Kolthoff a. T. S. Lee, Journ. Pol. Sci., 2, 206, 1947.
3. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 23,530, 1949.

ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ В РАСПЛАВАХ

И. К. Товмасьян

Определение констант химического равновесия относится к наиболее трудным проблемам экспериментальной физико-химии. Количественное изучение равновесия связано с определением концентраций взаимодействующих веществ без нарушения равновесия. Методы же определения концентраций в подавляющем большинстве случаев связаны с выделением определяемой составной части, что вызывает нарушение равновесия.

Существующие методы вычисления констант химического равновесия применимы для таких реакций, которые протекают очень медленно, или скорость протекания которых во время анализа можно резко замедлить соответствующим изменением условий.

Автор поставил перед собой задачу: разработать метод определения констант равновесия в расплавах солей, связанных между собой уравнением обменного разложения типа:

$$AX + BY \rightleftarrows AY + BX \pm Q. \qquad (1)$$

Согласно закону действия масс, для равновесия (1) имеем

$$\frac{N_{AY} \cdot N_{BX}}{N_{AX} \cdot N_{BY}} = K \qquad (2)$$

(N_{AX}, N_{BY}, N_{AY} и N_{BX} — молярные доли веществ AX, BY, AY и BX при равновесии).

Изучению равновесия в однородной жидкой среде посвящены многочисленные исследования Н. А. Меншуткина над образованием сложных эфиров. Как известно, если смешать этиловый спирт и уксусную кислоту при обыкновенной температуре, то начинает образовываться уксусноэтиловый эфир по уравнению:

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

При 100° равновесие наступает через несколько часов, при этом $^2/_3$ уксусной кислоты превращаются в эфир. Концентрация уксусной кислоты в состоянии равновесия определяется прямым титрованием.

В расплавах солей, в отличие от процессов этерификации, равновесие достигается, как правило, мгновенно и определение равновесных концентраций взаимодействующих веществ невозможно осуществить, не нарушая состояния равновесия.

Многочисленные исследования А. Г. Бергмана, его сотрудников и учеников по обменному разложению в расплавах солей дают возможность лишь качественно характеризовать состояние равновесия.

Серия работ Н. И. Степанова и других по метрике равновесной химической диаграммы, посвященных установлению количественных зависимостей между элементами диаграммы «состав — свойство», не приводят к установлению констант равновесия, а лишь предполагают построение кривых «состав — свойство» по заданным значениям констант равновесия. Общеизвестным является тот факт, что все химические процессы сопровождаются энергетическим эффектом. Обычно процесс протекает или с выделением, или с поглощением тепла.

Согласно закону Гесса тепловой эффект химического процесса между AX и BY (1) при полном превращении их в AY и BX точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту полного превращения AY и BX в AX и BY. Обозначим тепловой эффект прямого процесса через Q_1, обратного через Q_2:

$$AX + BY \rightarrow AY + BX + Q_1, \tag{3}$$

$$AY + BX \rightarrow AX + BY - Q_2. \tag{4}$$

Следовательно:

$$Q_1 + (-Q_2) = 0. \tag{5}$$

Для процессов, идущих практически до конца, тепловой эффект можно определить калориметрически. Что касается реакций исходных веществ, состояние равновесия которых далеко от полноты превращения, тепловой эффект, измеренный в калориметре при взаимодействии AX и BY, будет представлять собой теплоту частичного перехода AX и BY в AY и BX, соответствующего состоянию равновесия. Обозначим через q теплоту перехода $AX + BY$ до состояния равновесия согласно уравнению (1). При условии, что константа равновесия (K) известна, можно вычислить Q_1 из практически определяемых данных q_1.

Если смешать 1 моль вещества AX с 1 молем вещества BY, связанных между собой уравнением обменного разложения (1), обозначив количество молей AX (или BY), превратившихся в AY и BX, через N, будем иметь в состоянии равновесия количество AX равное $1-N$; $BY = 1-N$ и соответственно количество молей $AY = N$ и $BX = N$. Согласно (2),

$$\frac{N^2}{(1-N)^2} = K, \tag{6}$$

откуда

$$\frac{N}{1-N} = \sqrt{K}. \tag{7}$$

Обозначим через Q тепловой эффект превращения 1 моля AX (или BY) в AY и BX, а через q — тепловой эффект превращения N молей AX (или BY) в AY и BX, причем N составляет долю 1 моля AX (или BY), превратившегося в AY и BX при переходе в состояние равновесия.

Зависимость между N, Q и q выразится так:

$$\frac{N}{1-N} = \frac{q}{Q-q}, \tag{8}$$

из (7) и (8) имеем

$$\frac{q}{Q-q} = \sqrt{K} \quad \text{или} \quad \frac{q}{\sqrt{K}} = Q - q. \tag{9}$$

Решая уравнение (9) относительно Q, находим

$$Q = \frac{q}{\sqrt{K}} + q. \tag{10}$$

q определяется прямым калориметрированием, а определение K представляет для обменных реакций, которые достигают состояния равновесия мгновенно, значительную трудность.

В настоящей работе дается метод определения концентраций солей в расплавах для простейшего случая равновесия типа (1) при условии отсутствия какого бы то ни было комплексообразования. Сущность предлагаемого метода заключается в следующем.

В колено *б* прибора (рис. 1, *С*) вносится через трубку *в* вещество AX в количестве n молей и в колено *а* — n молей вещества BY через ту же трубку *в* так, чтобы AX и BY не смешивались. Прибор с AX и BY помещается в термостат с температурой выше температуры плавления AX, BY, а также продуктов реакции AY и BX.

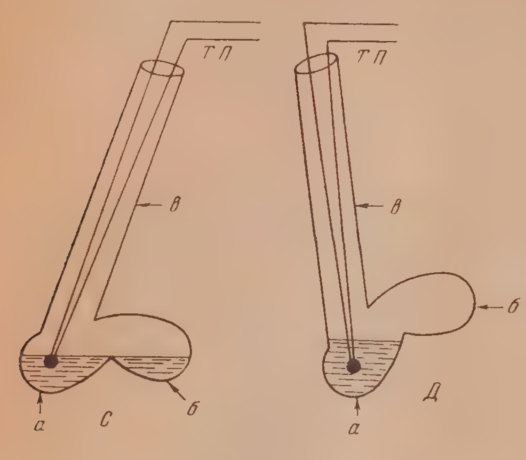


Рис. 1

Переводя прибор из состояния *С* в состояние *Д* (рис. 1), вещество AX из колена *б* переливают в колено *а* и смешивают с веществом BY. В колене *а* AX и BY взаимодействуют с выделением или с поглощением тепла, переходя в состояние равновесия.

Допустим, что при взаимодействии AX с BY выделяется тепло, тогда при взаимодействии AY с BX будет поглощаться тепло. Выделение или поглощение тепла в колене *а* прибора (рис. 1, *Д*) можно установить термопарой *Т. П.*, введенной в колено *а* через трубку *в*.

На линии AB (рис. 2) откладываем состав смеси так, чтобы точка *0* соответствовала чистым веществам AX и BY, а точка *10* чистым про-

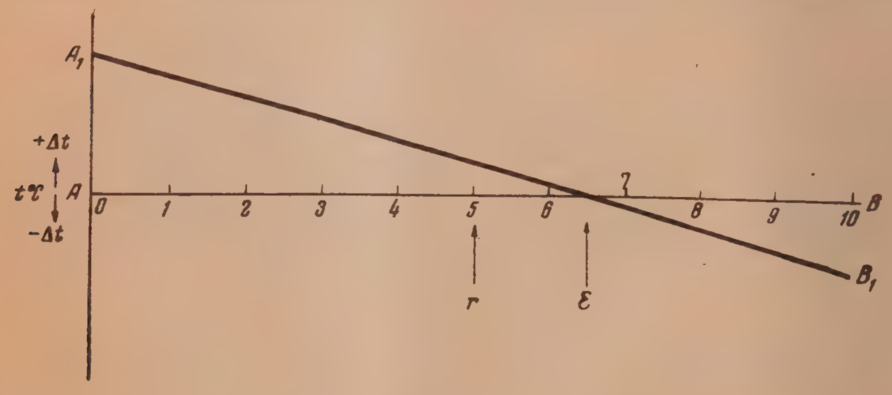


Рис. 2

дуктам реакции AY и BX. Все точки линии AB между *0* и *10*, соответственно показывают относительный состав смеси $(AX + BY)$ и $(AY + BX)$.

По оси ординат откладываем температуру, причем повышение температуры $(+\Delta t)$ выше линии AB, а понижение $(-\Delta t)$ ниже линии AB.

При смешении AX и BY будем иметь наибольшее повышение температуры смеси в колене *а* прибора на рис. 1, *Д*. При смешении же AY и BX будем иметь наибольшее понижение температуры смеси.

Измеряя температурные скачки для составов смесей, соответствующих точкам состава *0, 1, 2, . . .9, 10* рис. 2, и нанося их на график, мы получаем термограмму перехода в состояние равновесия при смешении AX, BY, AY и BX в относительных количествах, соответствующих точкам *0 — 10* линии состава AB.

Нетрудно доказать, что для обменного разложения типа (1) при условии отсутствия комплексообразования термограмма должна представлять собой прямую линию A_1B_1 (рис. 2). Точка E характеризует состав смеси, соответствующий состоянию равновесия при температуре $t°$, так как при смешении AX, BY, AY и BX в количествах, соответствующих состоянию равновесия E, тепловой эффект равен нулю, а следовательно, и температурный скачок тоже равен нулю.

Допустим, что общее количество смеси составляет $2n$ молей (n молей AX и n молей BY). На рис. 2 линия состава AB соответствует $2n$ молей смеси.

Точка 1 (рис. 2.) соответственно будет обозначать состав, соответствующий 0,1 n молей AY, 0,1 n молей BX, 0,9 n молей AX и 0,9 n молей BY.

Точка r (рис. 2) соответствует составу $\frac{r}{10}n$ молей AY, $\frac{r}{10}n$ молей BX, $\frac{10-r}{10}n$ молей AX и $\frac{10-r}{10}n$ молей BY.

Обозначая количество молей AX, BY, AY и BX в состоянии равновесия, как и ранее N_{AX}, N_{BY}, N_{AY} и N_{BX} для точки *0* рис. 2, будем иметь теплоту q_0 (превращения ($n_{AX} - N_{AX}$) молей AX и ($n_{BY} - N_{BY}$) молей BY в AY в BX. Для точки r рис. 2 будем иметь теплоту q_r превращения $\left(\frac{10-r}{10}n_{AX} - N_{AX}\right)$ молей AX и $\left(\frac{10-r}{10}n_{BY} - N_{BY}\right)$ молей BY в AY и BX.

Количество тепла q пропорционально количеству веществ AX и BY, превратившихся в AY и BX. Следовательно,

$$q_r = K_1\left(\frac{10-r}{10}n_{AX} - N_{AX}\right) \tag{11}$$

(K_1 означает количество тепла, выделяющегося при превращении 1 моля AX с 1 молем BY в AY и BX).

Тепловой эффект q вызывает повышение температуры смеси на $\Delta t°$, и чем больше выделяется тепла, тем больше нагревается смесь и тем больше значение Δt. Следовательно, Δt пропорционально q или

$$\Delta t = K_2 q \tag{12}$$

(K_2 означает повышение или понижение температуры Δt при выделении или поглощении 1 калории тепла).

Уравнение (12) можно представить для частного случая так:

$$\Delta t_r = K_2 q_r, \tag{13}$$

из (11) и (13) имеем

$$\frac{\Delta t_r}{K_2} = K_1\left(\frac{10-r}{10}n_{AX} - N_{AX}\right)$$

или, обозначая $K_1 \cdot K_2$ через K_3, получим

$$\Delta t_r = K_3\left(\frac{10-r}{10}n_{AX} - N_{AX}\right). \tag{14}$$

Уравнение (14) есть уравнение термограммы.

При условии, что $r=0$, Δt_0 будет иметь максимальное положительное значение; при $r=10$ Δt_{10} будет иметь максимальное отрицательное значение, а при $r = E\,\frac{10-r}{10}\,n_{AX} = N_{AX}$, и тогда $\Delta t_E = 0$. Из уравнения (14) также следует, что термограмма представляет собой прямую, пересекающуюся с осью состава AB в точке E.

Из термограммы (рис. 2) обменного разложения (1) легко вычислить константу равновесия K. На рис. 2 отрезок AE соответствует N_{AY} и N_{BX}, а отрезок EB соответствует N_{AX} и N_{BY}. Принимая $AB=1$, имеем $EB = 1\text{-}AE$.

В уравнении (6), заменяя N пропорциональным значением AE, получим

$$\frac{(AE)^2}{[1-(AE)]^2} = K, \tag{15}$$

согласно (10) и (15) имеем

$$Q = \frac{q\,[1-(AE)]}{(AE)} + q$$

или

$$Q = \frac{q\,[1-(AE)] + q\,(AE)}{(AE)}. \tag{16}$$

Для взаимодействия солей в расплавах определение q представляет значительную трудность в связи с необходимостью калориметрирования при высоких температурах (выше температуры плавления AX, BY, AY и BX). Что касается термограммы взаимодействия солей в расплавах, предложенный метод дает возможность с достаточно большой точностью составлять их на основании измерения температурных скачков взаимодействия солей.

Предложенный метод определения констант химического равновесия был проверен под руководством автора при участии К. И. Покотило на примере изучения термограмм следующих взаимных систем:

1. Na, K||Cl, Br.
2. Na, K||Cl, J.
3. Na, K||Br, J
4. Ag, K||Cl, Br.
5. Ag, K||Cl, J.
6. Ag, Na||Cl, J,

и Л. М. Агеевой на примере изучения термограммы взаимной системы Ag, Cd||Cl, J. Нами получены вполне удовлетворительные данные, дающие возможность вычислять константы равновесия при высоких температурах для обменных реакций в расплавах вышеуказанных взаимных систем.

Экспериментальная часть

Определение температурных скачков $\pm\Delta t$ производилось в специальных приборах из тугоплавкого стекла (рис. 1). Измерение температуры производилось термопарой платина-платинородий, включенной на милливольтметр со шкалой в 17 милливольт. Холодный спай термопары помещался в термостат, где колебание температуры в процессе экспериментирования допускалось $\pm 0{,}2^\circ$. Термопара и милливольтметр градуировались по температурам плавления следующих веществ: 1) нафталин — 80°, 2) олово — 231,5°, 3) свинец — 327,4°, 4) цинк — 419,4°. 5) хлористый свинец — 502°, 6) алюминий — 659° и 7) хлористый натрий — 800,4°.

Измерение температурных скачков $\pm\Delta t$ смешения AX, BY, AY и BX производилось в обычной тигельной электропечи, в которой поддерживалась постоянная температура, что достигалось регулированием напряжения и силы тока.

Температура в печи контролировалась пирометром, градуированным с точностью $\pm 2^\circ$. Прибор (рис. 1, C), заряженный веществами AX, BX в колене $б$ и AY, BY в колене a, помещался в печь и после достижения температуры опыта прибор переводился из состояния C в состояние $Д$ (рис. 1), в результате чего сплав из

колена *б* переходит в колено *а*, где мгновенно устанавливается состояние равновесия [1], при этом выделяется или поглощается тепло, а это вызывает скачок температуры $\pm \Delta t$.

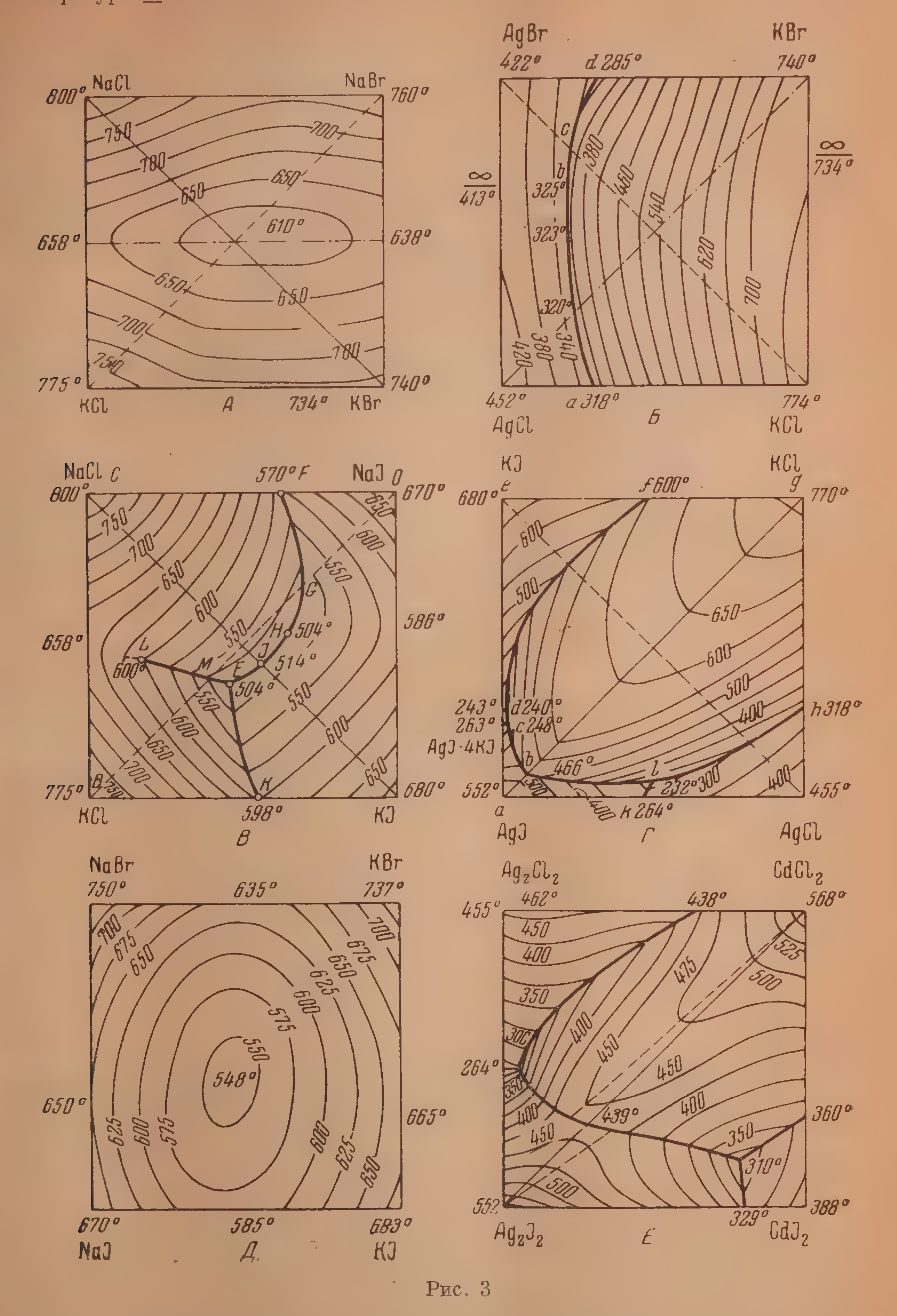


Рис. 3

1. Константа равновесия для обменной реакции

$$NaCl + KBr \rightleftarrows NaBr + KCl - Q \text{ при } 769°.$$

Диаграмма плавкости изучена В. П. Радищевым [1] и представляет

собой одну поверхность кристаллизации с минимумом при 610° (рис 3, *A*). Ни одна из диагоналей явно не превалирует — система является обратимо-взаимной.

Для измерения $\pm \Delta t$ смешения брались химически чистые NaCl, KBr, NaBr и KCl, путем двукратной перекристаллизации очищались и

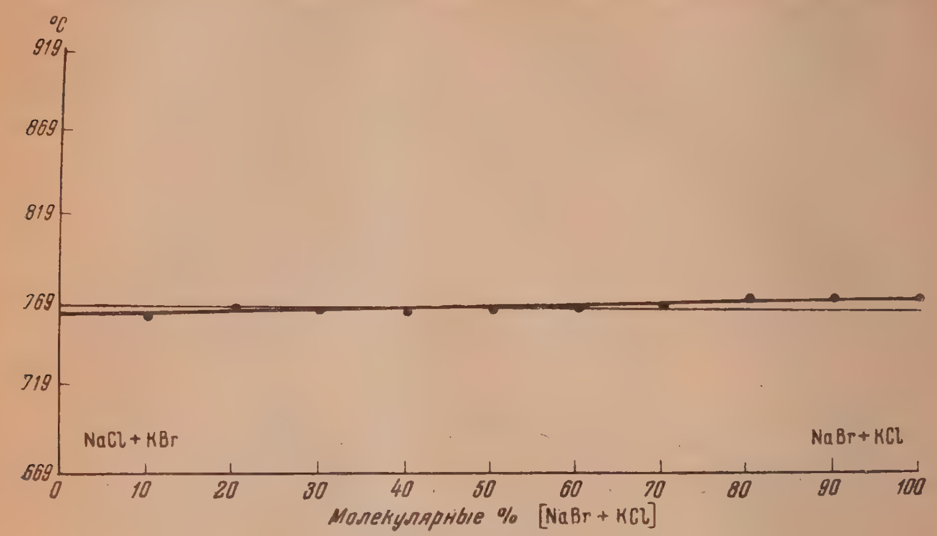


Рис. 4

сплавлялись каждая в отдельности. Общее количество смеси во всех определениях составляло 0,03 моля, или 2,6620 г. Навески брались на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Из термограммы рис. 4 видно, что при 769° состояние равновесия достигается при следующих относительных концентрациях NaCl, KBr, NaBr и KCl:

$$N_{\text{NaCl}} = 0{,}00855 \text{ моля}, \quad N_{\text{KBr}} = 0{,}00855 \text{ моля},$$

$$N_{\text{NaBr}} = 0{,}00645 \text{ моля и } N_{\text{KCl}} = 0{,}00645 \text{ моля}$$

$$K_{769^\circ} = \frac{N_{\text{NaCl}} \cdot N_{\text{KBr}}}{N_{\text{NaBr}} \cdot N_{\text{KCl}}} = \frac{(0{,}00855)^2}{(0{,}00645)^2} = 1{,}75.$$

Результаты, полученные нами, соответствуют небольшому сдвигу реакции в сторону более энергетически выгодной пары NaCl — KBr, что согласуется с условным термическим эффектом реакции обмена 1,76 ккал/экв.

2. Константа равновесия для обменной реакции

$$\text{NaCl} + \text{KJ} \rightleftarrows \text{NaJ} + \text{KCl} - Q \text{ при } 777^\circ.$$

Диаграмма плавкости, изученная Н. М. Ваксберг [2], представляет собой эвтектическую систему и относится к необратимо-взаимным системам со стабильной диагональю NaCl — KJ (рис. 3, *B*). Для изучения $\pm \Delta t$ смешения брались перекристаллизованные и сплавленные каждая в отдельности NaCl, KJ, NaJ и KCl. Общее количество смеси составляло 0,03 моля, или 3,3670 г.

Из термограммы рис. 5 следует, что при 777° равновесие устанавли-

вается при концентрациях: $N_{NaCl} = N_{KJ} = 0{,}0084$ моля и $N_{NaJ} = N_{KCl} =$ $= 0{,}0066$ моля, откуда

$$K_{777^\circ} = \frac{N_{NaCl} \cdot N_{KJ}}{N_{NaJ} \cdot N_{KCl}} = \frac{(0{,}0084)^2}{(0{,}0066)^2} = 1{,}62.$$

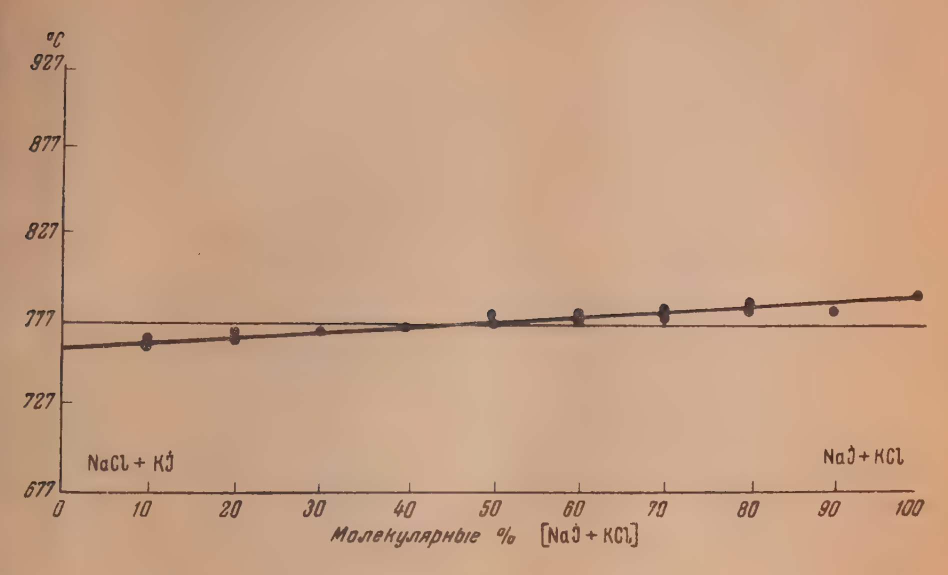


Рис. 5

Условный термический эффект составляет 5,36 ккал/экв. в пользу стабильной пары NaCl KJ. Однако константа равновесия (1,62) при 777° показывает на незначительный сдвиг реакции.

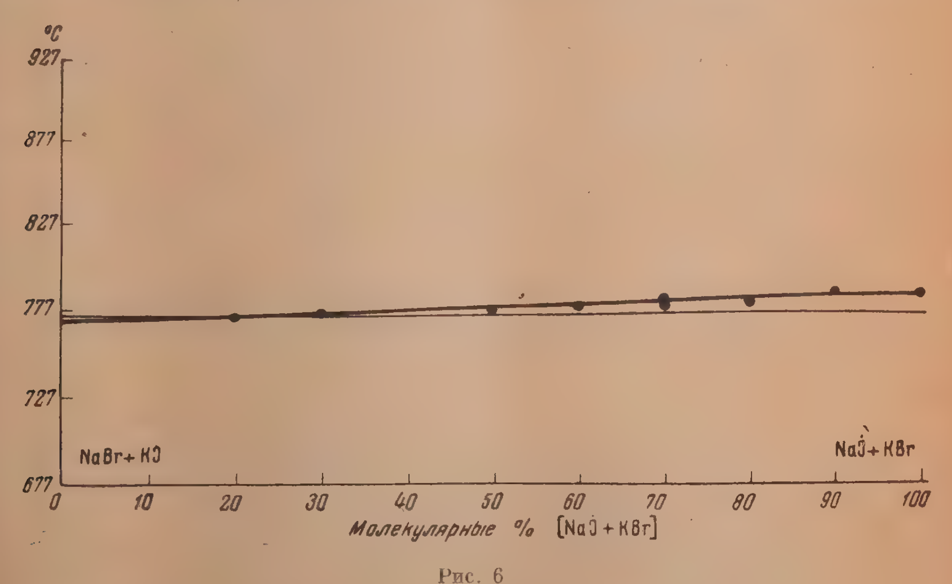


Рис. 6

3. Константа равновесия для обменной реакции:

$$NaBr + KJ \rightleftarrows NaJ + KBr - Q \text{ при } 777^\circ.$$

Диаграмма плавкости изучена А. П. Обуховым [3] и представляет собой одну чашеобразную поверхность кристаллизации; минимум соответствует 548°. Система относится к обратимо-взаимным (рис. 3, *Д*).

Для изучения термограммы брались вещества перекристаллизованные и плавленные с общим количеством 0,03 моля или 4,0340 г.

Термограмма рис. 6 показывает, что равновесие достигается при концентрациях: $N_{NaBr} = N_{KJ} = 0{,}0114$ моля и $N_{NaJ} = N_{KBr} = 0{,}0036$ моля, что соответствует значению константы при 777° — 10,02. Этот неожиданный результат, очевидно, связан с тем, что прямая температурных скачков пересекается с осью состава под очень малым углом, что затрудняет точное определение точки пересечения (см. термограмму рис. 6).

4. **Константа равновесия для обменной реакции**

$$AgBr + KCl \rightleftarrows AgCl + KBr - Q \text{ при } 705°.$$

Диаграмма плавкости изучена А. П. Палкиным [4]. Поверхность кристаллизации состоит из двух частей: поверхности кристаллизации твердых растворов Ag (Cl, Br) и поверхности кристаллизации K (Cl, Br). Сдвиг реакции явно в сторону пары KCl — Ag Br, что характеризуется и кривизной изотерм в поле K (Cl, Br) и близостью точки минимума (325°) на кривой совместной кристаллизации обоих твердых растворов к точке пересечения этой кривой с диагональю KCl — AgBr (318°) (рис. 3, *Б*).

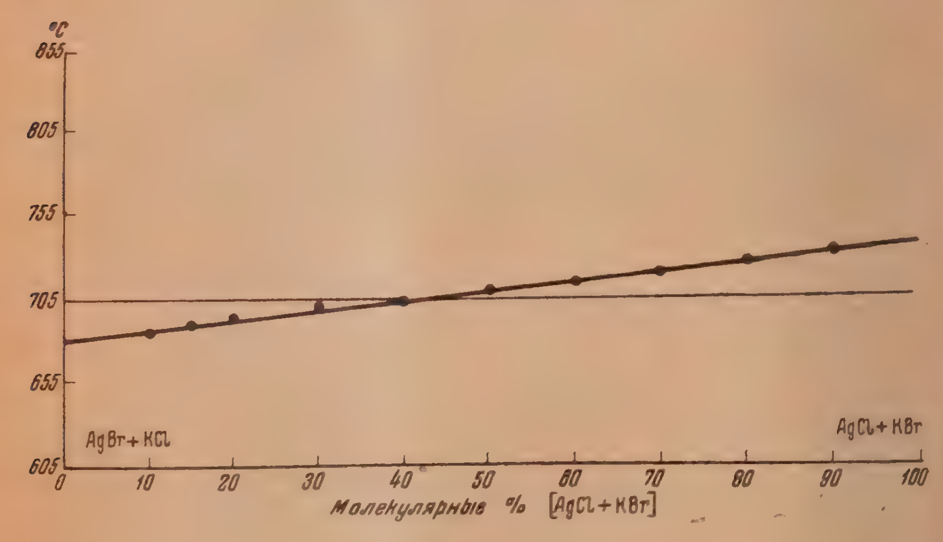


Рис. 7

Для изучения термограммы бромистое серебро и хлористое серебро осаждались из азотнокислого серебра с последующей тщательной декантацией и многократным промыванием. Перед употреблением соли плавились. Общее количество смеси составляло 0,03 моля или 3,9352 г. Равновесная точка при 705°, как видно из термограммы рис. 7, соответствует концентрациям: $N_{AgBr} = N_{KCl} = 0{,}00885$ моля и $N_{AgCl} = N_{KBr} = 0{,}00615$ моля:

$$K_{705°} = \frac{(0{,}00885)^2}{(0{,}00615)^2} = 2{,}08.$$

5. Константа равновесия для обменной реакции

$$AgJ + KCl \rightleftarrows AgCl + KJ - Q \text{ при } 698° \text{ и } 752°.$$

Диаграмма плавкости изучена А. Н. Ростковским [5]. Система относится к необратимо-взаимным полусингулярного типа со стабильной диагональю KCl — AgJ. Для изучения термограммы бралась смесь в

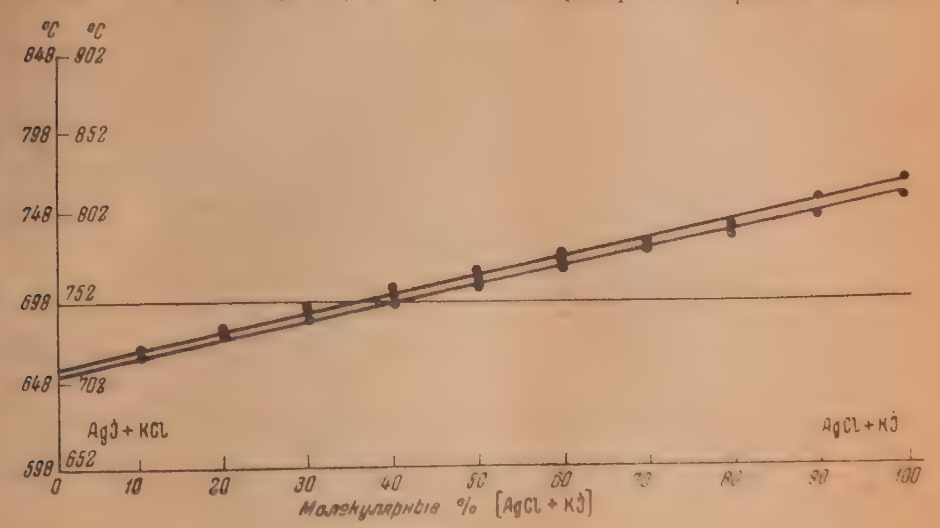


Рис. 8

количестве 0,03 моля, или 4,6403 г. При 698° равновесие достигается при $N_{AgJ} = N_{KCl} = 0{,}00945$ моля и $N_{AgCl} = N_{KJ} = 0{,}00555$ моля, а при 752° равновесие соответствует: $N_{AgJ} = N_{KCl} = 0{,}00885$ моля и $N_{AgCl} = N_{KJ} = 0{,}00615$ моля (см. термограмму рис. 8).

Соответственно константы равновесия будут

$$K_{698°} = \frac{(0{,}00945)^2}{(0{,}00555)^2} = 2{,}89$$

и

$$K_{752°} = \frac{(0{,}00885)^2}{(0{,}00615)^2} = 2{,}08.$$

При повышении температуры явно понижается значение константы равновесия и при повышении на 54° (752 — 698°) константа понижается на 0,81 (2,89—2,08).

Как и следовало ожидать, с повышением температуры повышается обратимость реакции обмена (рис. 3, *Г*).

6. Константа равновесия для обменной реакции

$$AgJ + NaBr \rightleftarrows AgBr + NaJ - Q \text{ при } 705 \text{ и } 754°.$$

Диаграмма плавкости изучена А. Н. Палкиным [5]. На диаграмме этой системы поверхность кристаллизации имеет сложную форму: кривая совместной кристаллизации NaJ — AgJ от боковой эвтектической точки углубляется внутрь системы и заканчивается недалеко от боковой стороны NaBr — AgBr, представляющей собой непрерывные твердые растворы. Вследствие этого поверхность кристаллизации системы являет-

ся общей на глубине расщеплений указанной кривой совместной кристаллизации $NaJ - AgJ$. Тем не менее рельеф поверхности, особенно в ее низкоплавкой части, явно указывает на наличие стабильной диагонали $NaBr - AgJ$, что характеризуется явно выраженной кривизной изотерм.

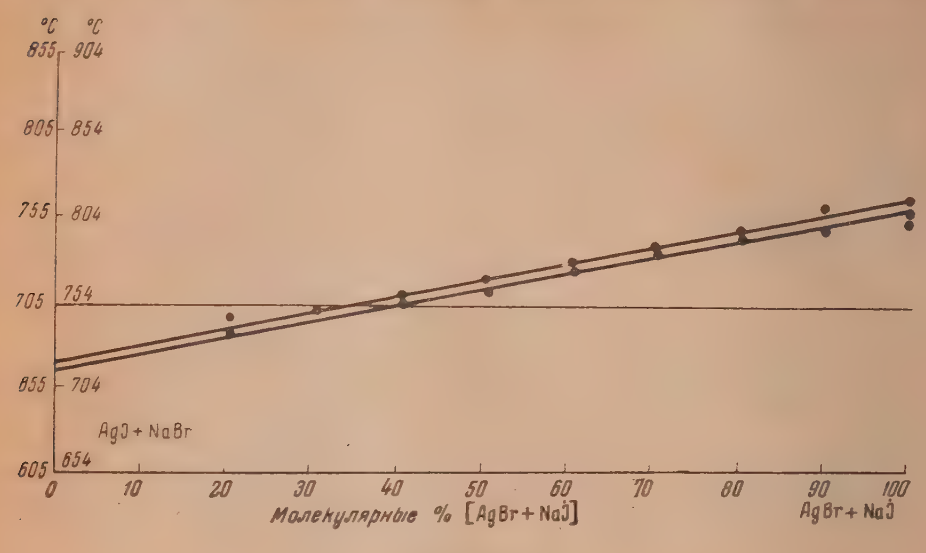


Рис. 9

С повышением же температуры выше 600° кривизна изотерм заметно выравнивается. Для изучения термограммы бралась смесь 0,03 моля, или 5,0657 г.

Равновесие при 705 соответствует $N_{AgJ} = N_{NaBr} = 0{,}01005$ моля и $N_{AgBr} = N_{NaJ} = 0{,}00495$ моля, а при 754° соответствует $N_{AgJ} = N_{NaBr} = 0{,}00945$ моля и $N_{AgBr} = N_{NaJ} = 0{,}00555$ моля (см. термограмму рис. 9):

$$K_{795^\circ} = \frac{(0{,}001005)^2}{(0{,}00495)^2} = 4{,}12;$$

$$K_{754^\circ} = \frac{(0{,}00945)^2}{(0{,}00555)^2} = 2{,}89.$$

Из приведенных данных явствует, что с повышением температуры на 49° (754° — 705°) значение константы равновесия падает от 4,02 до 2,89, т. е. на 1,23, что соответствует повышению степени обратимости с повышением температуры, а это полностью согласуется с характером изотерм на пространственной диаграмме плавкости.

7. Константа равновесия для обменной реакции

$$2\,AgCl + CdJ_2 \rightleftarrows 2\,AgJ + CdCl_2 + Q \text{ при } 538,\ 583 \text{ и } 625^\circ.$$

Диаграмма плавкости изучена автором совместно с А. К. Бостанджан [7]. Система относится к необратимо-взаимным со стабильной диагональю $CdCl_2 - Ag_2J_2$ эвтектического типа. С повышением температуры кривизна изотерм в области диагонального разреза уменьшается, что указывает на повышение степени обратимости реакции обмена (рис. 3, *E*).

Для изучения термограммы общее количество смеси составляло 0,0225 моля, или 0,03 г эквивалента, что составляет 4,9 г. Из термо-

граммы рис. 10 видно, что равновесие устанавливается при следующих относительных концентрациях взаимодействующих веществ:

при 538°: $AgCl = CdJ_2 = 19{,}5$ экв. мол. % и $AgJ = CdCl_2 = 30{,}5$ экв. мол. %;

при 583°: $AgCl = CdJ_2 = 17$ экв. мол. % и $AgJ = CdCl_2 = 33$ экв. мол. %;

при 625°: $AgCl = CdJ_2 = 15$ экв. мол. % и $AgJ = CdCl_2 = 35$ экв. мол. %. Соответственно константы равновесия будут

$$K = \frac{[AgJ]^2 \cdot [CdCl_2]}{[AgCl]^2 \cdot [CdJ_2]};$$

$$K_{538^\circ} = 12{,}704; \ K_{583^\circ} = 7{,}315; \ K_{625^\circ} = 3{,}826.$$

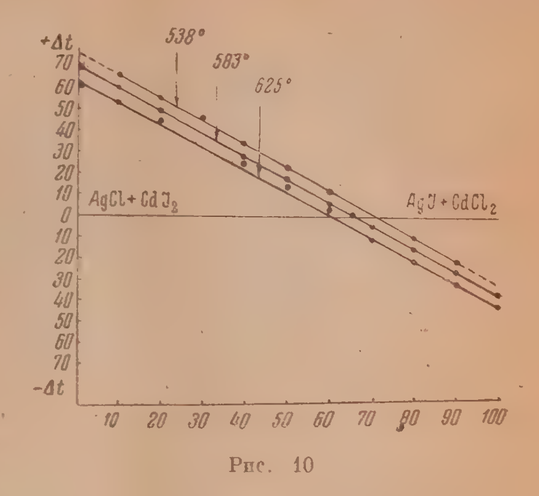


Рис. 10

Из приведенных данных следует, что повышение температуры вызывает резкое повышение степени обратимости реакции обмена.

В табл. 1 даны сводные данные для семи взаимных систем.

Таблица 1

Стабильные пары солей	Температура °C	Константы равновесия	Максимальное значение Δt	
			+ Δt	— Δt
NaCl — KBr	769°	1,75	9	(5)
NaCl — KJ	777°	1,62	20	(13)
NaBr — KJ	777°	10,02	13	Чуть заметн.
AgBr — KCl	705°	2,08	33	(21)
AgJ — KCl	698°	2,89	71	(31)
AgJ — KCl	752°	2,08	61	(30)
AgJ — NaBr	705°	4,12	63	(27)
AgJ — NaBr	754°	2,89	59	45
$AgJ — CdCl_2$	538°	12,704	66	(21)
$AgJ — CdCl_2$	583°	7,315	69	37
$AgJ — CdCl_2$	625°	3,826	62	42

Цифры в скобках табл. 1 для $-\Delta t$ представляют понижение температуры для точки *9* термограммы, а для $+\Delta t$—точки *1* (см. рис. 2).

В заключение считаю своим долгом принести глубокую благодарность проф. А. Г. Бергману за советы и постоянную помощь, оказанные им при выполнении настоящей работы.

Выводы

1. Разработан новый метод определения констант химического равновесия взаимных систем в расплавах, при условии отсутствия комплексообразования, путем нахождения относительного состава, соответствующего состоянию химического равновесия из термограмм смешения взаимодействующих компонентов.

2. Экспериментально изучены константы химического равновесия для семи взаимных систем вышеуказанным методом и получены воспроизводимые значения их (см. табл. 1).

3. Предложена простейшая и доступная аппаратура для экспериментального изучения термограмм смешения взаимодействующих веществ, связанных между собой уравнением обменного разложения типа: $AX + BY \rightleftarrows AY + BX \pm Q$.

4. Предложен способ экспериментального определения тепловых эффектов реакции в расплавах солей по теплотам смешения и константам равновесия при данной температуре.

Данный метод изучения термограмм смешения взаимодействующих веществ в расплавах применим для случая, когда равновесие достигается мгновенно и дает возможность количественно характеризовать состояние равновесия, а следовательно, имеет практическое значение для развития химии расплавов.

Государственный пединститут
Ростов н/Д

Поступила
21. XI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Радищев, Журн. общ. химии, 5, 455, 1935.
2. Н. М. Ваксберг, Журн. Русск. хим. об-ва, 62, 1259, 1930.
3. А. П. Обухов, Журн. общ. химии, 3, 787, 1933.
4. А. П. Палкин, Тр. Ср. Аз. гос. ун-та, Ташкент, сер. 6, в. 4, 1940.
5. А. И. Ростковский, Журн. Русск. хим. об-ва, 61, 595, 1929.
6. А. П. Палкин, Докторская диссертация, Воронеж, 1949.
7. И. К. Товмасьян и А. К. Бостанджан, Тр. Сев. Кавк. гос. пед. ин-та, 1935, стр. 133—146.

К ТЕОРИИ РАЗЛОЖЕНИЯ АМАЛЬГАМ РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

О. Л. Капцан и З. А. Иофа

Реакция разложения амальгам щелочных и щелочноземельных металлов водными растворами электролитов представляет собой типичный электрохимический процесс, протекающий на границе металлической и водной фазы. Это впервые было показано А. Н. Фрумкиным [1] в работе, посвященной объяснению найденной Бренстедом и Кэйном [2] прямолинейной зависимости между скоростью разложения разбавленной амальгамы натрия кислыми буферными растворами и квадратным корнем из концентрации натрия в амальгаме:

$$-\frac{d\,[\mathrm{Na}]}{dt} = k\,[\mathrm{Na}]^{1/2}. \qquad (1)$$

Такая зависимость скорости реакции от квадратного корня из концентрации металла в амальгаме для химических реакций является необычной *, и для ее объяснения в рамках формальной кинетики требуются дополнительные гипотезы, в то время как электрохимический подход к процессу разложения амальгам дает возможность просто и естественно объяснить все закономерности, которые найдены при изучении кинетики разложения амальгам.

Однако этот электрохимический подход до сих пор в литературе не был использован с достаточной полнотой. Ряд исследователей подходили к реакции разложения амальгам с точки зрения формальной кинетики [3], другие привлекали представление о кислотно-основных функциях системы [2], третьи связывали скорость разложения амальгам с величиной радиуса иона щелочного металла, растворенного в ртути [4].

С точки зрения рассматриваемой здесь электрохимической теории процесс разложения амальгам представляется состоящим из двух сопряженных между собой электрохимических реакций, связанных общим потенциалом амальгамы в данном электролите, в остальном же протекающих независимо друг от друга.

Первая реакция состоит в ионизации металла, растворенного в ртути, и разряде его ионов

$$\mathrm{Me} \rightleftarrows \mathrm{Me}^{+n} + ne, \qquad (2)$$

вторая — в разряде ионов водорода в кислых растворах по уравнению:

$$\mathrm{H_3O^+} + e \rightarrow \mathrm{H_2O} + \mathrm{H_{адс}}, \qquad (3)$$

или в щелочных растворах — в выделении водорода из молекул воды:

$$\mathrm{H_2O} + e \rightarrow \mathrm{OH^-} + \mathrm{H_{адс}}. \qquad (4)$$

Разряд и ионизация металла амальгамы представляют собой обратимую реакцию, способную протекать в обоих направлениях с очень большой скоростью, значительно большей, чем скорость сопряженной с нею реакции (3) или (4). Поэтому можно считать, что система из амальгамы и раствора все время находится в равновесии, и одновременное протекание реакции выделения водорода практически не оказывает влияния на это равновесие. Отсюда потенциал разложения амальгамы

---

* Интеграл уравнения (1) $t = 2/k\left(\sqrt{[\mathrm{Na}]_0} - \sqrt{[\mathrm{Na}]}\right)$ показывает, что эта реакция, в отличие от обычных, резко заканчивается в определенный отрезок времени, зависящий от начальной концентрации металла в амальгаме и от константы скорости данной реакции.

в каждый момент времени должен быть очень близок к равновесному потенциалу, определяемому уравнением:

$$\varphi = \varphi^{\circ}_{\text{ам}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Me}^{+n}} f_{\text{Me}^{+n}}}{c_{\text{Me}} f_{\text{Me}}}, \tag{5}$$

где $c_{\text{Me}^{+n}}$, c_{Me} — концентрации ионов металла в растворе и металла в амальгаме, $f_{\text{Me}^{+n}}$ и f_{Me} — их коэффициенты активности, $\varphi^{\circ}_{\text{ам}}$ — нормальный потенциал амальгамного электрода.

Мы предполагаем, что для разбавленных амальгам перенапряжение водорода и зависимость скорости выделения водорода от потенциала электрода не отличаются от таковых для чистой ртути; следовательно, для расчета скорости разложения амальгам водными растворами электролитов надо знать законы выделения водорода на ртутном катоде. Электрохимическая реакция выделения водорода (3) и (4) на ртути связана, как известно, с большим перенапряжением, и поэтому она протекает с замедленной скоростью, определяя таким образом скорость всего процесса разложения амальгам.

Согласно теории А. Н. Фрумкина [6] скорость выделения водорода, определяемая плотностью тока i, зависит от поверхностной концентрации частиц, из которых выделяется водород, и от потенциала электрода.

Зависимость потенциала электрода φ от плотности тока i и состава раствора выражается следующим образом: для кислых растворов:

$$\varphi = A_{\text{кисл}} - \psi_1 + \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+} - \frac{2RT}{F} \ln i \tag{6}$$

(где $A_{\text{кисл}}$ — постоянная, ψ_1 — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности электрода, $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ — концентрация ионов водорода) и для щелочных

$$\varphi = A_{\text{щел}} + \psi_1 - \frac{2RT}{F} \ln i, \tag{7}$$

где $A_{\text{щел}}$ — постоянная.

Если $\psi_1 \gg \frac{RT}{nF}$, то можно показать [6], что изменение его величины с изменением концентрации электролита подчиняется уравнению:

$$\psi_1 = \psi_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln c, \tag{8}$$

где ψ_1° — потенциал диффузной части двойного слоя при экстраполировании концентрации электролита до единицы, c — общая концентрация электролита, которая может быть заменена концентрацией катионов. Справедливость этого выражения для кислых растворов была показана в опытах с одновалентными катионами в работе В. С. Багоцкого и И. Е. Яблоковой [7].

Тогда уравнения (6) и (7) для разбавленных растворов чистых кислот и щелочей принимают следующий вид:

$$\varphi = A'_{\text{кисл}} + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+} - \frac{2RT}{F} \ln i, \tag{9}$$

$$\varphi = A'_{\text{щел}} + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}^{+n}} - \frac{2RT}{F} \ln i, \tag{10}$$

где $A'_{\text{кисл}} = A_{\text{кисл}} - \psi_1^{\circ}$ и $A'_{\text{щел}} = A_{\text{щел}} + \psi_1^{\circ}$.

Уравнение для перенапряжения водорода в разбавленных растворах чистых кислот при учете уравнения (9) имеет следующий вид:

$$\eta = -A'_{\text{кисл}} + \frac{2RT}{F} \ln i. \tag{11}$$

Для перенапряжения в разбавленных растворах щелочи из уравнения (10) получается следующая зависимость:

$$\eta = \varphi_{H}^{\circ} - A'_{щел} - \frac{2RT}{F}\ln c_{OH^-} + \frac{2RT}{F}\ln i\,, \tag{12}$$

где φ_{H}° — потенциал водородного электрода в $1N$ щелочи.

В присутствии нейтральных солей в значительной концентрации в растворе кислоты или щелочи потенциал диффузной части двойного слоя принимает постоянное при данной общей концентрации электролита значение. Тогда ψ_1 — потенциал в уравнениях (6) и (7) можно включить в константу и написать их в следующем виде:

$$\varphi = A''_{кисл} + \frac{2RT}{F}\ln c_{H_3O^+} - \frac{2RT}{F}\ln i\,, \tag{13}$$

$$\varphi = A''_{щел} - \frac{2RT}{F}\ln i\,, \tag{14}$$

где $A''_{кисл} = A_{кисл} - \psi_1$, $A''_{щел} = A_{щел} + \psi_1$.

Справедливость и приложимость уравнений (11) и (13) для ртутного электрода в кислых растворах была показана в ряде работ А. Н. Фрумкина и его сотрудников [8]. В щелочных растворах уравнения (12) и (14) проверены П. Д. Луковцевым, С. Д. Левиной и А. Н. Фрумкиным [9] для никелевого электрода и З. А. Иофа и З. Б. Печковской [10] для ртутного электрода методом измерения скорости разложения амальгамы натрия разбавленными растворами щелочи.

При разложении амальгам щелочных и щелочноземельных металлов происходит образование гидроокиси соответствующего металла и уменьшение концентрации амальгамы. В связи с этим согласно уравнению (5) непрерывно меняется и потенциал амальгамы, и соответственно изменению потенциала, а также состава раствора, непрерывно меняется и скорость выделения водорода, подчиняясь приведенным выше уравнениям. Отсюда следует, что как абсолютная скорость разложения амальгамы, так и характер изменения этой скорости со временем должны зависеть от природы и состава электролита, в котором эта амальгама разлагается.

РАЗЛОЖЕНИЕ АМАЛЬГАМ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

Разложение амальгам разбавленными растворами щелочи и растворами, содержащими избыток ионов металла, образующего амальгаму

Для вывода уравнения кинетики этого процесса надо приравнять выражение (5) для потенциала амальгамы и выражение (10) для зависимости потенциала выделения водорода в разбавленных растворах щелочи от плотности тока:

$$\varphi_{ам}^{\circ} + \frac{RT}{nF}\ln c_{Me^{+n}}\cdot f_{Me^{+n}} - \frac{RT}{nF}\ln c_{Me} f_{Me} = A'_{щел} + \frac{RT}{nF}\ln c_{Me^{+n}} - \frac{2RT}{F}\ln i\,.$$

Решим это уравнение относительно плотности тока, принимая $f_{Me^{+n}} = 1$, и одновременно сгруппируем все постоянные величины:

$$i = \exp\left[\frac{F}{2RT}\left(A'_{щел} - \varphi_{ам}^{\circ}\right)\right] c_{Me}^{\frac{1}{2n}} f_{Me}^{\frac{1}{2n}}\,. \tag{15}$$

Скорость разложения амальгамы, отнесенная к единице площади, равна

$$\frac{i}{nF} = -\frac{dc_{Me}}{dt} = \frac{k'}{V_{ам}}\left(c_{Me} f_{Me}\right)^{\frac{1}{2n}}, \tag{16}$$

где

$$k' = \frac{1}{nF} \exp\left[\frac{F}{2RT}(A'_{щел} - \varphi^{\circ}_{ам})\right], \tag{17}$$

$V_{ам}$ — объем амальгамы (ток рассчитывается по количеству разложившейся амальгамы). Если коэффициент активности металла в амальгаме в измеряемом интервале времени остается постоянным, то уравнение (16) легко интегрируется, и решение его имеет следующий вид:

$$k't = \frac{2n}{2n-1} \cdot \frac{V_{ам}}{f_{Me}^{\frac{1}{2n}}} \left(c_{нач}^{\frac{2n-1}{2n}} - c_t^{\frac{2n-1}{2n}}\right), \tag{18}$$

и для амальгамы одновалентного металла

$$k't = \frac{2V_{ам}}{f_{Me}^{1/2}} \left(c_{нач}^{1/2} - c_t^{1/2}\right). \tag{19}$$

Это последнее уравнение было проверено в работе З. А. Иофа и З. Б. Печковской [10] при изучении реакции разложения амальгамы натрия чистой водой. Данные авторов показали справедливость предпосылок, лежащих в основе вывода этого уравнения и, в частности, предположения о влиянии изменения потенциала диффузной части двойного слоя ψ_1 на перенапряжение водорода в разбавленных растворах щелочи *.

Из уравнения (17) следует, что константа скорости разложения амальгам может быть вычислена из легко доступных измерению величин: $\varphi^{\circ}_{ам}$ — нормального потенциала амальгамного электрода и $A'_{щел}$ — значения потенциала выделения водорода на ртутном катоде при $i = 1$ А/см^2 и концентрации щелочи, равной 1N. Так как это последнее значение не зависит от природы металла в разбавленной амальгаме, то изменение константы скорости k находится в зависимости только от нормального потенциала амальгамы: чем более отрицателен этот потенциал, тем больше константа скорости разложения амальгамы.

Выражения для зависимости скорости разложения амальгамы от изменения ее концентрации имеют такой же вид в случае разложения амальгамы растворами, содержащими избыток щелочи или соли металла амальгамы. Однако, ввиду того что при избытке электролита $\psi_1 = \mathrm{const}$, константа скорости k'' принимает значение:

$$k'' = \frac{1}{nF} \exp\left[\frac{F}{2RT}(A''_{щел} - \varphi^{\circ}_{ам})\right] c_{Me^{+n}}^{-\frac{1}{2n}}, \tag{20}$$

из которого видно, что она зависит, кроме того, от концентрации электролита: чем больше эта концентрация, тем меньше константа скорости.

При разложении достаточно концентрированных амальгам щелочных металлов концентрированными растворами щелочи того же металла

---

* В недавно опубликованной работе Трумплера и Гута [13] высказывается необоснованное сомнение в необходимости учета ψ_1-потенциала и в приложимости уравнений (3) и (4). Авторы работали с концентрированными буферными растворами, для которых нельзя ожидать влияния ψ_1-потенциала, так как он в течение всего опыта разложения амальгам такими растворами остается постоянной величиной. Приложимость этих уравнений и влияние ψ_1-потенциала убедительно доказаны в наших работах [10] и [14].

Расходится с фактами утверждение Трумплера и Гута о том, что до сих пор не удавалось рассчитать скорость разложения амальгам. Этот расчет на основе излагаемой здесь теории был подробно проведен в цитируемой ими работе З. А. Иофа и З. Б. Печковской [10], а также в работе З. А. Иофа и О. Л. Капцан [14].

потенциал амальгамы в течение некоторого отрезка времени остается постоянным. Соответственно этому, согласно уравнению (3), постоянной остается за этот отрезок времени скорость реакции разложения:

$$-\frac{dc_{Me}}{dt} = \text{const}. \tag{21}$$

Зависимость такого вида действительно наблюдалась в опытах Френкеля и Хейнца [11].

Разложение амальгам растворами, содержащими избыток соли, не оказывающей влияния на потенциал амальгамы

При разложении амальгам растворами, содержащими избыток соли, не оказывающей влияния на потенциал амальгамы, ψ_1-потенциал имеет постоянное значение. Однако потенциал амальгамы изменяется не только вследствие изменения концентрации амальгам, но также и вследствие изменения концентрации ионов металла амальгамы в растворе.

Сопоставление уравнений (5) и (3) дает в этом случае для плотности тока следующее выражение:

$$i = \exp\left[\frac{F}{2RT}\left(A''_{щел} - \varphi^{\circ}_{ам}\right)\right]\left(\frac{f_{Me}}{f_{Me^{+n}}}\right)^{\frac{1}{2n}}\left(\frac{c_{Me}}{c_{Me^{+n}}}\right)^{\frac{1}{2n}}, \tag{22}$$

где

$$c_{Me^{+n}} = \frac{(c_{нач} - c_t)\, V_{ам}}{V_{р-р}}.$$

и для скорости

$$-\frac{dc_{Me}}{dt} = \frac{k''}{V_{ам}}\left(\frac{f_{Me}}{f^{+n}_{Me}}\right)^{\frac{1}{2n}}\left(\frac{V_{р-р}}{V_{ам}}\right)^{\frac{1}{2n}}\left(\frac{c_t}{c_{нач} - c_t}\right)^{\frac{1}{2n}}. \tag{23}$$

Здесь $V_{р-р}$ — объем раствора, $c_{нач}$, c_t — начальная концентрация амальгамы и концентрация ее в момент времени t.

Или

$$-\left(\frac{c_{нач} - c_t}{c_t}\right) dc_{Me} = k'''\, dt, \tag{24}$$

где

$$k''' = \frac{k' V_{р-р}^{\frac{1}{2n}}}{V_{ам}^{\frac{2n-1}{2n}}}.$$

При $n = 1$ решение уравнения (24) имеет следующий вид:

$$k''' t = \frac{c_{нач}}{2} \arccos \frac{2c_t - c_{нач}}{c_{нач}} - \sqrt{c_t\,(c_{нач} - c_t)}. \tag{25}$$

РАЗЛОЖЕНИЕ АМАЛЬГАМ КИСЛЫМИ РАСТВОРАМИ

При рассмотрении процесса разложения амальгам щелочных и щелочноземельных металлов кислыми растворами приходится учесть два осложняющих этот процесс обстоятельства. Первое состоит в том, что в кислом растворе при одинаковом потенциале скорость выделения водорода на

ртутном катоде на несколько порядков выше, чем в растворе щелочи той же концентрации. Поэтому скорость разложения амальгам щелочных металлов растворами с малым значением pH так велика, что перемешивание не может возместить убыль продуктов реакции на границе амальгамы и раствора, и скорость реакции определяется скоростью диффузии металла в амальгаме и ионов в растворе к поверхности раздела. Второе осложняющее обстоятельство в опытах разложения амальгам кислыми растворами состоит в том, что по мере растворения амальгамы кислотность раствора падает при одновременном образовании соли, и, для того чтобы кислый раствор не перешел в щелочной, необходимо иметь раствор с достаточным количеством кислоты.

Так как при указанном образовании соли общая концентрация электролита не изменяется, то во всех случаях ψ_1-потенциал остается постоянным.

Приведенные ниже рассуждения относятся к случаю разложения амальгам с таким значением потенциала, что определяющей скорость разложения является реакция разряда водорода, а не диффузионный процесс.

Разложение амальгам чистыми разбавленными растворами кислоты

Для вывода уравнения кинетики в этом, как и в выше рассмотренных случаях, следует сопоставить уравнение (5) для потенциала амальгамного электрода и уравнение (6) для скорости выделения водорода при данном потенциале в кислом растворе:

$$\varphi^{\circ}_{ам} + \frac{RT}{nF} \ln c_{Me^{+n}} f_{Me^{+n}} - \frac{RT}{nF} \ln c_{Me} f_{Me} =$$

$$= A''_{кисл} + \frac{2RT}{F} \ln c_{H_3O^+} - \frac{2RT}{F} \ln i .$$

Отсюда

$$-\frac{dc_{Me}}{dt} = \frac{K'}{V_{ам}} \left(\frac{c_{Me} f_{Me}}{c_{Me^{+n}} f_{Me^{+n}}} \right)^{\frac{1}{2n}} c_{H_3O^+}, \tag{26}$$

где

$$K' = \frac{1}{nF} \exp \left[\frac{F}{2RT} \left(A''_{кисл} - \varphi^{\circ}_{ам} \right) \right]. \tag{27}$$

Для одновалентного щелочного металла обозначим начальную концентрацию амальгамы через a, концентрацию в момент времени t через x, а начальную концентрацию кислоты через b, тогда концентрация ионов металла будет $(a - x)$, концентрация кислоты будет $(b - a + x)$, и уравнение (26) примет вид (если коэффициенты активности принять равными единице):

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{K'}{V_{ам}} \frac{\sqrt{x}\,(b - a + x)}{\sqrt{a - x}}. \tag{28}$$

Если при полном разложении амальгамы раствор становится нейтральным, то уравнение (28) принимает более простой и удобный для интегрирования вид:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K'}{V_{ам}} \frac{x^{3/2}}{\sqrt{a - x}}. \tag{29}$$

Разложение разбавленных амальгам кислыми буферными растворами, содержащими в избытке соль металла амальгамы

В этой реакции, которая упомянута в начале настоящего сообщения, можно считать постоянным как pH раствора, так и содержание в нем ионов металла. Тогда дифференциальное уравнение вместо (26) примет вид:

$$-\frac{dc_{Me}}{dt} = K''(c_{Me} f_{Me})^{\frac{1}{2n}}, \tag{30}$$

где

$$K'' = \frac{K'}{V_{ам}} c_{H_3O^+} (c_{Me+n} f_{Me+n})^{\frac{1}{2n}}.$$

Интеграл этого уравнения (при $f_{Me} = 1$) имеет вид [ср. с (18)]:

$$K''t = \frac{2n}{2n-1}\left(c_{нач}^{\frac{2n-1}{2n}} - c_t^{\frac{2n-1}{2n}}\right), \tag{31}$$

и для одновалентного металла:

$$K''t = 2\left(\sqrt{c_{нач}} - \sqrt{c_t}\right). \tag{32}$$

Разложение разбавленных амальгам слабокислыми растворами, содержащими избыток соли металла амальгамы

В этом случае, как и в предыдущем, ψ_1-потенциал, а также концентрация ионов металла остаются постоянными, однако концентрация ионов водорода по мере растворения амальгамы уменьшается. Дифференциальное уравнение кинетики в этом случае:

$$-\frac{dc_{Me}}{dt} = K''' c_{H_3O^+} (c_{Me} f_{Me})^{\frac{1}{2n}}, \tag{33}$$

где

$$K''' = \frac{K'}{V_{ам}} \cdot \frac{1}{(c_{Me+n} f_{Me+n})^{\frac{1}{2n}}}.$$

Для амальгамы одновалентного металла, принимая, что коэффициент активности этого металла не зависит от концентрации, получим уравнение:

$$-\frac{dx}{dt} = K''' x^{1/2}(b - a + x), \tag{34}$$

и при $b = a$

$$-\frac{dx}{dt} = K''' x^{3/2}, \tag{36}$$

интеграл которого

$$K'''t = 2\left(\frac{1}{\sqrt{a}} - \frac{1}{\sqrt{x}}\right). \tag{36}$$

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ИОНОВ НА РЕАКЦИЮ РАЗЛОЖЕНИЯ АМАЛЬГАМ

До сих пор мы рассматривали процесс разложения амальгам чистыми растворами электролитов. В присутствии ионов, способных специфически адсорбироваться на ртутной поверхности, ψ_1-потенциал представляет

собой адсорбционный потенциал, и знак его отвечает знаку заряда адсорбированного иона.

Адсорбция ионов не оказывает влияния на равновесный потенциал амальгамы, однако влияет на скорость выделения водорода, причем для кислых растворов [6], как это доказано опытами [12], при адсорбции положительных ионов, например тетраалкиламмониевой соли, скорость выделения водорода уменьшается. Соответственно этому в присутствии положительных ионов скорость разложения амальгам в кислых растворах должна также уменьшаться.

Противоположный результат должен получаться при добавлении поверхностно-активных ионов в щелочной раствор. Из теории [6] следует ожидать, что при добавлении поверхностно-активных положительных ионов в щелочной раствор скорость разложения амальгам будет возрастать.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 23. XI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., 160, 116, 1932.
2. Brönsted a. Kane, Journ. Amer., Soc., Chem., 53, 3624, 1931.
3. F. A. Fletcher a. M. Kilpatrick, Journ. Phys. Chem., 42, 113, 1938.
4. С. И. Скляренко и Б. И. Сахаров, Журн. физ. химии, 21, 97, 1947.
5. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., A164, 121, 1933.
6. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 24, 244, 1950.
7. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, Журн. физ. химии, 23, 413, 1949.
8. В. С. Багоцкий, ДАН СССР, 58, 1387, 1947.
9. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 13, 916, 1939.
10. З. А. Иофа и З. Б. Печковская, ДАН СССР, 59, 265, 1948.
11. W. Fraenkel u. H. Heinz, Z. anorg. Chem., 133, 153, 1924.
12. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский, Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
13. G. Trumpler u. K. Gut, Helv. Chimica Acta 33, VI, 1922, 1950.
14. З. А. Иофа и О. Л. Капцан, Труды Второй Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Издат. АН УССР, 1949, стр. 124

РАЗЛОЖЕНИЕ АМАЛЬГАМ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА РТУТИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

О. Л. Капцан и З. А. Иофа

В предыдущей статье [1] была изложена электрохимическая теория разложения амальгам, основанная на представлениях о кинетике электродных процессов А. Н. Фрумкина. Настоящая работа ставила целью дать количественное доказательство того, что реакция разложения разбавленных амальгам водными растворами электролитов есть электрохимическая реакция, лимитируемая скоростью разряда водорода. Изучалась кинетика разложения амальгам калия, лития и кальция растворами их гидроокисей в концентрации до 0,4 N, а также зависимость перенапряжения водорода на ртути от концентрации гидроксильных ионов и от добавок поверхностно-активных веществ.

Предварительные данные наших опытов по разложению амальгам некоторых металлов растворами их гидроокисей приведены в докладе [2].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Метод исследования состоял в измерении скорости разложения амальгам по количеству водорода, выделяющегося в единицу времени. Этот метод использовался для изучения кинетики разложения амальгам как очень разбавленными, так и более концентрированными растворами различных электролитов. Прибор для газометрического измерения скорости разложения амальгам изображен на рис. 1. Сосуд *а* имел внизу

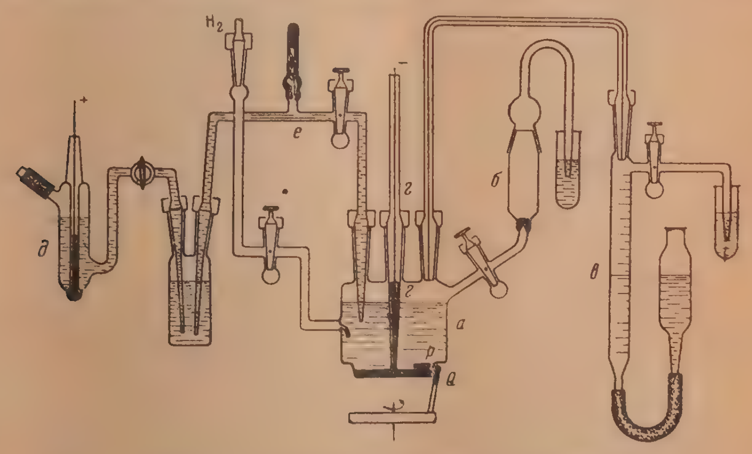


Рис. 1. Прибор для изучения кинетики разложения амальгам

небольшое цилиндрическое сужение с площадью поперечного сечения в 11,4 см² (в некоторых опытах использовался прибор с площадью поперечного сечения в 7,3 см²). В это сужение из воронки *б* с капиллярным отростком для фильтрования амальгамы спускалось 3—5 мл амальгамы. Бюретка *в* служила для определения скорости разложения амальгамы по количеству выделившегося водорода (при измерении уровни воды бюретки и соединенного с нею резервуара уравнивались). Замечалось время, когда выде-

лялось определенное количество водорода. Трубка *г* с впаянной в нее платиновой проволочкой и ртутным контактом погружалась в амальгаму и служила для измерения потенциала последней. Платиновая проволочка срезалась накоротко, и конец трубки доходил до дна сосуда. Электродом сравнения при измерении потенциала служил нормальный каломельный электрод *д*, соединенный с раствором ячейки через насыщенный раствор хлористого калия, и сифон *е*, наполненный тем же раствором, что и в основной ячейке. В некоторых опытах потенциал измерялся относительно водородного электрода в том же растворе, т. е. измерялось непосредственно перенапряжение водорода. Перемешивание осуществлялось палочкой *P* из сплава «магнико», впаянной в стеклянную трубку и двигающейся по поверхности амальгамы при вращении снаружи сосуда второй палочки *Q* из того же магнитного сплава. Скорость перемешивания была 60—80 об/мин.

Газометрические измерения производились в воздушном термостате при температуре 25 ± 0,2° С.

Ввиду высоких значений перенапряжения водорода, которые устанавливаются на ртутном катоде в щелочных растворах, и большой чувствительности этого перенапряжения к загрязнениям, опыты по кинетике разложения амальгам требовали большой тщательности в очистке как приборов, так и реактивов. Ртуть, необходимая для получения амальгам, фильтровалась, пропускалась через колонки с раствором азотнокислой закиси ртути и дважды перегонялась.

Все растворы гидроокисей готовились разложением соответствующих амальгам дважды перегнанной водой и перед началом опыта освобождались от следов кислорода продуванием очищенного электролитического водорода в течение 4—5 час.

Кинетика разложения амальгам калия, лития и кальция

Амальгама калия

Для случая разложения амальгамы калия разбавленными растворами едкого кали имеет место зависимость [1]

$$k't = \frac{2V_{\text{ам}}}{S} (f_{K^+} / f_K)^{1/2} (\sqrt{c_{\text{нач}}} - \sqrt{c_t}), \quad (1)$$

где k' — константа скорости разложения амальгамы, t — время, $V_{\text{ам}}$ — объем амальгамы, S — поверхность амальгамного электрода, f_{K^+} и f_K — коэффициенты активности ионов калия в растворе и калия в амальгаме, $c_{\text{нач}}$ и c_t — концентрации амальгамы в начале опыта и в момент времени t.

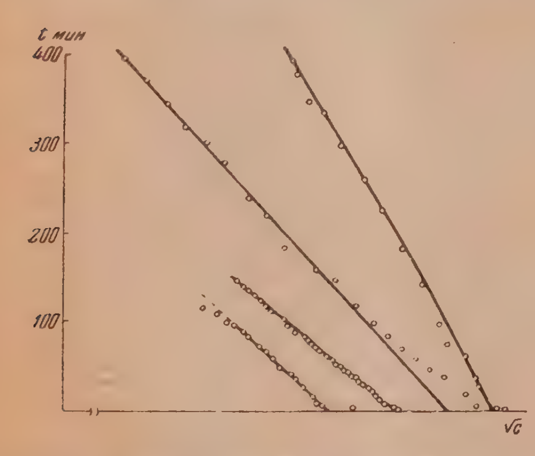


Рис. 2. Опыты по разложению амальгамы калия очень разбавленными растворами едкого кали

Результаты некоторых опытов по разложению амальгамы калия растворами едкого кали различной концентрации в виде зависимости $t - \sqrt{c}$ приведены на рис. 2.

Из рисунка видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются в зависимость $k't = \Delta\sqrt{c_t}$. Отклонение точек от этой зависимости через 4—6 час. после начала опыта можно объяснить загрязнением поверхности ртути, снижающим перенапряжение водорода и увеличивающим скорость разложения амальгам. Наблюдаемое отклонение начальных точек в некоторых опытах может быть объяснено тем, что амальгама разлагается во время спускания ее в сосуд с повышенной скоростью, так как при этом поверхность соприкосновения амальгамы с раствором очень велика (амальгама стекает в сосуд в виде струи, разбивающейся на капли).

Так как за время опыта удается наблюдать разложение только небольшой части калия в амальгаме, во время которого коэффициент активности калия в амальгаме остается практически постоянным, то можно использовать расчет константы разложения по формуле (1).

Среднее значение константы разложения амальгамы калия водой, найденное из опытов с использованием газометрического метода исследования, равно $2{,}3 \cdot 10^{-9}$.

Порядок величины константы разложения амальгамы калия растворами едкого кали остается постоянным, однако сами величины в отдельных опытах значительно отклоняются от среднего значения. Как будет показано ниже, эти колебания соответствуют, однако, лишь небольшим колебаниям в величине перенапряжения водорода, поэтому могут быть вызваны случайными обстоятельствами. Среднее опытное значение константы разложения амальгамы калия 0,01—0,4 N растворами едкого кали равно $1{,}3 \cdot 10^{-9}$.

Причина различия, хотя и небольшого, абсолютных значений констант разложения амальгамы калия очень разбавленными и более концентрированными растворами едкого кали, противоречащего требованиям теории, остается неясной.

Время полного разложения t_k амальгамы калия можно рассчитать из уравнения (2):

$$t_k = \frac{2V_{ам}}{Sk'} (f_{K^+} / f_K)^{1/2} \sqrt{c_{нач}}. \qquad (2)$$

В наших условиях опыта оно должно было бы равняться примерно 20-40 час., однако вследствие постепенного загрязнения поверхности амальгамы было несколько меньше. Здесь, как и дальше, коэффициент активности иона металла в растворе принимался равным среднему коэффициенту активности соответствующей гидроокиси.

Амальгама лития

Как показывает опыт, амальгама лития разлагается значительно быстрее амальгамы калия. Ниже будет показано, что это полностью соответствует разнице нормальных потенциалов этих амальгам.

При разложении амальгамы лития необходимо учитывать зависимость коэффициента активности лития в амальгаме от ее концентрации, так как в этом случае он изменяется с концентрацией сильнее, чем в случае других амальгам. Из данных Уеда [3] мы вывели следующее эмпирическое выражение для этой зависимости:

$$f_{Li} = 5{,}16\, c^{0{,}244}, \qquad (3)$$

где c — концентрация лития в амальгаме в молях на литр ртути.

Дифференциальное уравнение для скорости разложения амальгамы лития растворами, содержащими ионы лития, с учетом (3) выразится следующим образом:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{2{,}27\, k}{V_{ам} \sqrt{f_{Li^+}}}\, c^{0{,}62}. \qquad (4)$$

Интегрирование уравнения (4) дает следующую закономерность для реакции разложения амальгамы лития:

$$k't = \frac{1{,}16\, V_{ам} \sqrt{f_{Li}}}{S} (c_{нач}^{0{,}38} - c_t^{0{,}38}). \qquad (5)$$

Разложение амальгамы лития растворами LiOH изучалось в интервале концентраций LiOH от 0,06 до 0,28 N. Результаты опытов представлены на рис. 3.

Рис. 3. Опыты по разложению амальгамы лития 0,061—0,101 N растворами едкого лития

Из рис. 3 видно, что реакция разложения амальгамы лития в растворах LiOH хорошо подчиняется зависимости $k't = \Delta c^{0,38}$. Константы разложения, рассчитанные по формуле (5) с учетом коэффициента активности иона лития, хорошо совпадают друг с другом. Среднее значение константы равно $2,2 \cdot 10^{-8}$. Из уравнения кинетики разложения амальгам видно, что можно найти время полного разложения, амальгамы, если известна константа разложения. Для случая разложения амальгамы лития в растворах едкого лития из уравнения (5) следует:

$$t_к = \frac{1,16\, V_{ам} \sqrt{f_{Li^+}}}{Sk'}\, c^{0,38}_{нач}. \qquad (6)$$

Значение величины времени, необходимого для полного разложения амальгамы лития в растворах едкого лития, найденные на опыте и графически, с точностью 15% совпадают со значениями, рассчитанными по формуле (6).

Амальгама кальция

Исследовалась реакция разложения амальгамы кальция растворами гидроокиси кальция от 0,004 до 0,015 N концентраций.

Разложение амальгам двухвалентных металлов должно подчиняться зависимости [1]:

$$k't = \Delta c^{0,75}. \qquad (7)$$

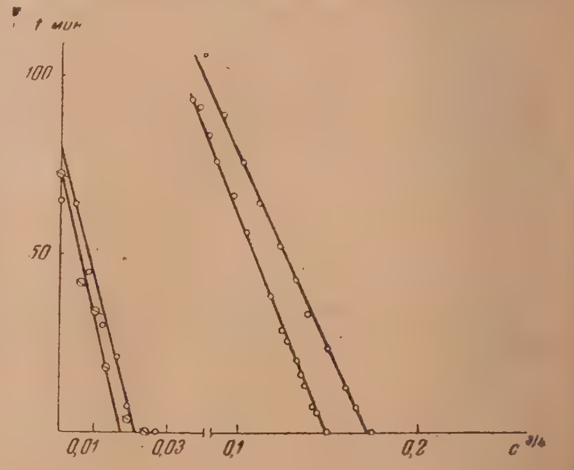


Рис. 4. Опыты по разложению амальгамы кальция растворами едкого кальция

Кривые зависимости t от $c^{0,75}$ для случая разложения амальгамы кальция в растворах $Ca(OH)_2$ изображены на рис. 4. Как видно из рисунка, прямолинейная зависимость t от $c^{0,75}$ выполняется хорошо. Значения кон-

стант разложения, рассчитанные из наклона кривых, равны $2{,}7 \cdot 10^{-9}$ для разбавленной амальгамы кальция и $5{,}7 \cdot 10^{-9}$ для амальгамы концентрации 0,1 моль / л.

Константы разложения амальгамы кальция в растворах $Ca(OH)_2$ одинаковы по порядку величины, но сильно различаются между собой по абсолютному значению в зависимости от концентрации кальция в амальгаме; для амальгамы концентрации 0,007—0,008 моль/л константа разложения в два раза меньше, чем для амальгамы с концентрацией примерно 0,1 моль/л. Концентрация ионов кальция в растворе влияния на величину константы, повидимому, не оказывает.

Зависимость перенапряжения водорода на ртути от концентрации гидроксильных ионов

Одновременно с измерением скорости разложения амальгамы калия в растворах KOH определялся потенциал амальгамы. Как показывают опытные данные, измеренный потенциал амальгамы согласуется с рассчитанным по термодинамической формуле литературным данным; отклонение не превышает ± 10 mV. Зная концентрацию едкого кали, можно было легко рассчитать значение равновесного потенциала водородного электрода в данном растворе, а следовательно, и перенапряжение водорода при данном значении pH и данной плотности тока.

Из опытов по разложению амальгамы лития растворами едкого лития постоянной в течение опыта концентрации найдено, что коэффициент при $\lg i$ в зависимости плотности тока от потенциала электрода близок к $\frac{2RT}{F}$. Поэтому пересчет величины перенапряжения к значению его при плотности тока, равной 1 А/см², производился по формуле:

$$\eta_{i=1} = \eta_i - 0{,}118 \lg i. \tag{8}$$

Полученная зависимость перенапряжения водорода при $i = 1$ А/см², температуре 25°С от концентрации гидроксильных ионов в растворе изображена на рис. 5.

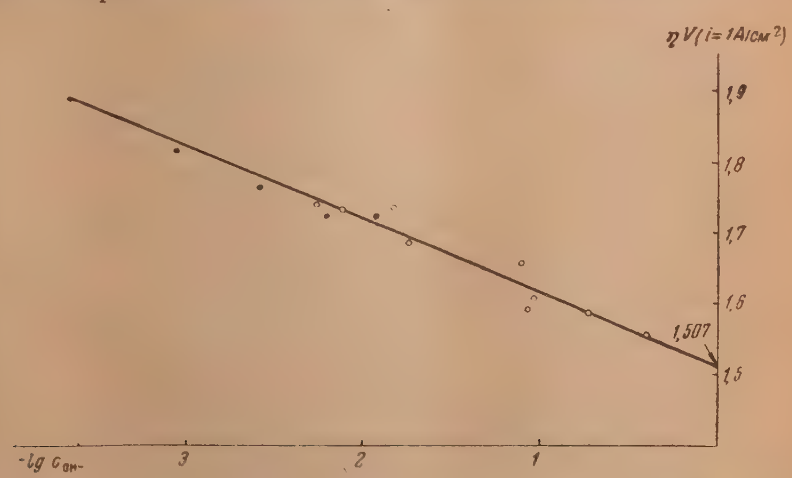


Рис. 5. Зависимость перенапряжения водорода на ртути от концентрации гидроксильных ионов при $i = 1$ А / см² и температуре 25° С

Рис. 5 показывает, что большинство точек хорошо ложится на прямую с наклоном в 0,105 V. Следовательно, перенапряжение водорода на ртутном катоде изменяется примерно на 0,105 V при изменении логарифма концентрации гидроксильных ионов на единицу.

Для перенапряжения водорода на ртутном катоде в чистых растворах щелочи при температуре 25° С опытные данные удовлетворяют следующему уравнению:

$$\eta = 1,507 - 0,105 \lg c_{OH^-} + 0,118 \lg i, \quad (9)$$

с точностью ±0,010 V, что следует считать вполне удовлетворительным, если учесть, что данные взяты из различных кинетических опытов, в которых возможно колебание как наклона кривой $\eta - \lg c_{OH^-}$, так и коэффициента при логарифме плотности тока.

Влияние сульфата тетрабутиламмония на перенапряжение водорода на ртути в щелочных растворах

Как было показано [1], согласно теории добавки поверхностно-активных веществ, повышающие перенапряжение водорода на ртути в кислых растворах, должны снижать его в щелочных, т. е. увеличивать скорость выделения водорода и, следовательно, ускорять разложение амальгамы.

В качестве такого поверхностно-активного вещества была использована сернокислая соль тетрабутиламмония, так как ион четырехзамещенного аммония, адсорбируясь на поверхности ртутного катода, значительно изменяет величину ψ_1-потенциала в положительную сторону.

Измерялось перенапряжение водорода на амальгамном (калиевом) электроде в растворах КОН с добавкой тетрабутиламмониевой соли. Плотность тока, как и в прежних опытах, измерялась по количеству водорода, выделяющегося в единицу времени. Результаты измерения, приведенные к плотности тока в 1 А/см², даны в табл. 2.

Таблица 1

Перенапряжение водорода в растворах, содержащих КОН и сульфат тетрабутиламмония (в таблице обозначен буквой Т)

c_T, $\frac{\text{г-экв}}{\text{л}}$	c_{OH^+}	η'_{OH^-}	η''_{OH^-+T}	$\eta' - \eta''$
0,010	0,007	1,730	1,645	0,085
0,005	0,006	1,738	1,651	0,087

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика разложения амальгам растворами с одноименным ионом металла

Основное положение электрохимической теории разложения амальгам состоит в том, что процесс разложения идет при термодинамическом потенциале амальгамы и что реакция выделения водорода, лимитирующая весь процесс разложения, на разбавленной амальгаме подчиняется тем же закономерностям, что и на электроде из чистой ртути.

Как показывают наши опыты, реакция разложения амальгамы калия в концентрации от 1,340 до 0,036 г-молей калия на литр ртути растворами едкого кали до 0,4 N концентрации хорошо подчиняется уравнению (1), а именно наблюдается прямая пропорциональность между временем разложения амальгамы и корнем квадратным из ее концентрации.

Реакция разложения амальгамы лития растворами гидроокиси лития подчиняется прямолинейной зависимости между временем разложения амальгамы и концентрацией ее в степени 0,38. Следует подчеркнуть, что показатель степени 0,38, отличный от величины 0,5, характерной для разложения амальгам одновалентных металлов в данных условиях, получился только из-за учета резко выраженного изменения с концентрацией коэффициента активности лития в амальгаме.

По теории реакция разложения амальгамы двухвалентного металла раствором его гидроокиси или соли должна подчиняться прямолинейной зависимости между временем разложения амальгамы и концентрацией ее в степени 0,75. Эта теоретическая зависимость хорошо подтверждается результатами наших опытов по разложению амальгамы кальция растворами гидроокиси кальция.

Дробный порядок реакции разложения амальгам требует существования конечного времени разложения t_k, однозначно определяемого начальной концентрацией амальгамы и константой ее разложения:

$$t_k = \frac{1}{k} c_{\text{нач}}^{\frac{2n-1}{2n}}. \tag{2a}$$

Рассчитанные значения времени полного разложения амальгамы лития достаточно хорошо совпадают со значениями, найденными на опыте.

Перенапряжение водорода на ртути в щелочных растворах

Опыты разложения амальгамы калия растворами едкого кали различной концентрации показали, что перенапряжение водорода в чистых растворах щелочи в соответствии с теорией [4] линейно меняется с логарифмом концентрации гидроксильных ионов, а именно понижается на 0,105 V при увеличении концентрации гидроксильных ионов в 10 раз. Перенапряжение водорода, экстраполированное до значения в однонормальном растворе щелочи при плотности тока, равной 1 А/см^2, оказалось равным 1,507 V, что на 60 mV превышает значение, найденное в работе З. А. Иофа и З. Б. Печковской [5] из опытов разложения амальгамы натрия водой. В наших опытах для нахождения этой величины нужна была только незначительная экстраполяция до значения в 1 N растворе щелочи, более законная, чем экстраполяция от очень малых концентраций в только что упомянутой работе.

Как было показано [6], разница значений перенапряжения водорода в кислом и щелочном растворах при одинаковой концентрации электролита и одинаковой плотности тока должна быть равна сумме величин ψ_1-потенциалов в кислоте и щелочи. В случаях однонормальных растворов разница значений перенапряжения при $i = 1$ А/см^2 равна приблизительно 0,1 V, так как величина перенапряжения водорода в однонормальной соляной кислоте на ртути при 20° по данным З. А. Иофа [7] равна 1,417 V. Величина ψ_1-потенциала в однонормальном растворе щелочи примерно на 20 mV больше, чем в растворе кислоты той же концентрации, вследствие того, что потенциал выделения водорода в щелочных растворах приблизительно на 700 mV отрицательнее такового для кислых растворов. Отсюда следует, что величина ψ_1-потенциала в однонормальном растворе щелочи равна 60 mV, а в таком же растворе кислоты равна 40 mV.

Сравнение опытных значений констант с рассчитанными

В табл. 2 приводится сравнение констант разложения амальгам, полученных на опыте, со значениями, рассчитанными из полученной в нашей работе величины перенапряжения водорода. Необходимые для рас-

чета констант значения нормальных потенциалов амальгам, приведенные во втором столбце табл. 2, вычислены нами из литературных данных с учетом коэффициентов активности металла в амальгаме и ионов металла в растворе.

Таблица 2

Металл	$-\varphi^{\circ}_{ам}$	$k' \cdot 10^{9}$		Примечания
		рассч.	оп.	
Калий	1,859 [8]	1,0	2,3	Для малой концентрации KOH
			1,3	Для концентрации выше 0,01 N KOH
Литий	2,044 [9,3]	36,0	22	LiOH
Кальций	1,975 [10]	4,6	5,7	$c_{нач} \sim 0,1$ моль/л; $Ca(OH)_2$
			2,7	$c_{нач} \sim 0,007$ моль/л; $Ca(OH)_2$

Как видно из таблицы, опытные величины констант разложения амальгам водными растворами соответствующих гидроокисей довольно хорошо совпадают с рассчитанными значениями. Наибольшие расхождения (примерно в 2 раза) в случае очень разбавленной амальгамы кальция соответствуют разнице в перенапряжении водорода или в потенциале амальгамы примерно в 30—35 mV, но в данном случае объясняются скорее влиянием на скорость разложения замедленной диффузии металла в очень разбавленной амальгаме.

Константа скорости разложения амальгамы лития в 20—30 раз больше таковой для амальгамы калия, что примерно соответствует различию их нормальных потенциалов.

Совпадение вычисленных и опытных значений констант получено нами не только для одновалентного, но и для двухвалентного металла — амальгамы кальция. Это говорит о том, что перенапряжение водорода на разбавленных амальгамах не зависит от природы растворенного металла.

Влияние тетрабутиламмониевой соли на перенапряжение водорода в щелочных растворах

Влияние ψ_1-потенциала на кинетику разряда водорода особенно наглядно проявляется при наличии в растворе поверхностно-активных веществ, сильно изменяющих величину ψ_1-потенциала. Подчеркнем еще раз, что равное изменение ψ_1-потенциала производит противоположное по знаку действие на перенапряжение водорода в кислых и щелочных растворах [1]. Уменьшение отрицательного значения его в кислых растворах должно замедлить скорость разряда водорода, а в щелочных — ускорить ее.

Измеренная в нашей работе скорость разложения амальгамы калия растворами едкого кали с добавкой сульфата тетрабутиламмония показала в полном соответствии с выводами теории [1], что ион тетрабутиламмония снижает перенапряжение водорода в щелочи, причем величина снижения при концентрации его 0,01—0,005 N равна 0,086 V. Снижение это обусловлено адсорбцией поверхностно-активных катионов тетрабутиламмония на отрицательно заряженном амальгамном электроде и вследствие этого изменением не только величины, но и знака ψ_1-потенциала с отрицательного на положительный. Интересно сравнить величину снижения перенапряжения в щелочных растворах с величиной повышения его в кислых растворах. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков [12] нашли, что сульфат тетрабутиламмония в концентрации 0,025 N

увеличивает перенапряжение водорода на ртути при добавлении к 1 N серной кислоты на 0,120 V (при $i=1\cdot10^{-4}$ А/см²). Найденное нами понижение перенапряжения водорода при добавлении тетрабутиламмониевой соли в концентрации 0,005 г-экв/л, равное 0,086 V, меньше повышения его в кислых растворах. Это может быть объяснено отчасти тем, что измерения в щелочных растворах производились, как уже было указано, при потенциалах примерно на 700 mV более отрицательных, чем потенциалы выделения водорода в кислых растворах, что само по себе увеличивает примерно на 25 mV в отрицательную сторону ψ_1-потенциал и настолько же увеличивает перенапряжение водорода.

Полученные в нашей работе результаты являются подтверждением того, что теория замедленного разряда водорода, учитывающая строение двойного электрического слоя, правильно объясняет и предсказывает влияние поверхностно-активных катионов на электрохимическую реакцию растворения металлов.

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность академику А. Н. Фрумкину за внимание и ценные указания, способствовавшие выполнению настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что реакция разложения амальгам калия, лития и кальция растворами соответствующих гидроокисей подчиняется кинетическим уравнениям, выведенным теоретически, исходя из электрохимической теории сопряженных электродных процессов. Теория эта предполагает, что потенциал разложения амальгам в любой момент времени устанавливается соответственно термодинамическому уравнению для равновесного амальгамного электрода, а скорость ее разложения определяется скоростью выделения водорода при данном потенциале в растворе согласно законам для водородного перенапряжения на чистой поверхности ртути.

2. Опытные значения констант скорости разложения амальгам близки к вычисленным из электрохимических констант.

3. Из данных кинетики разложения амальгамы калия растворами едкого кали, полученных в опытах с одновременным измерением потенциала амальгамы, найдено значение перенапряжения водорода на ртутном катоде в щелочных растворах, а также зависимость величины перенапряжения от концентрации гидроксильных ионов. Эта зависимость в щелочных растворах на ртутном электроде при $i=1$ А/см² может быть выражена следующим оброзом:

$$\eta = 1{,}507 - 0{,}105 \lg c_{OH^-}.$$

4. Показано влияние поверхностно-активных ионов на перенапряжение водорода и, следовательно, на скорость разложения амальгам в щелочных растворах.

Добавка сернокислой соли тетрабутиламмония не увеличивает, как в кислых растворах, а снижает перенапряжение водорода, увеличивая скорость его выделения и, соответственно, скорость разложения амальгам. Этот факт находится в полном соответствии с представлениями А. Н. Фрумкина, согласно которым на концентрацию реагирующих в двойном слое заряженных частиц оказывают влияние величина и знак ψ_1-потенциала, а на энергию активации электродной реакции — падение потенциала в слое, непосредственно прилегающем к электроду, т. е. величина $(\varphi - \psi_1)$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
23. XI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Л. Капцан и З. А. Иофа, Журн. физ. химии, **26**, 193, 1952.
2. З. А. Иофа и О. Л. Капцан, Труды Второй Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Издат. АН УССР, 1949, стр. 124.
3. Juji Ueda, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., **22**, 448, 1933.
4. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., A **164**, 121, 1933.
5. З. А. Иофа и З. Б. Печковская, ДАН, **59**, 265, 1947.
6. П. Д. Луковцев. С. Д. Левин и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **13**, 916, 1939; В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, Журн. физ. химии, **23**, 413, 1949.
7. З. А. Иофа, Журн. физ. химии, **13**, 1935, 1939.
8. H. E. Bent a. E. S. Gilfillan, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 3989, 1933; G. N. Lewis a. F. G. Keyes, Journ. Amer. Chem. Soc., **34**, 119, 1912.
9. G. N. Lewis a. F. G. Keyes, Journ. Amer. Chem. Soc., **35**, 340, 1913.
10. F. L. E. Shibata, Journ. Science, Hirochima Univ., Ser. A, **1**, 147, 1931.
11. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **24**, 244, 1950.
12. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, **13**, 1105, 1939.

ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ И СОСТАВА НАСЫЩЕННОГО ПАРА РАССЛАИВАЮЩИХСЯ ЖИДКИХ СИСТЕМ

В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина

Известно, что изучение равновесия жидких фаз и давления насыщенного пара в расслаивающихся системах представляет большой научный и практический интерес. Однако в настоящее время в литературе нет еще хорошо разработанного, простого и вполне надежного метода для проведения такого рода исследований.

Это, вероятно, объясняется теми трудностями, которые возникают при измерении давления и состава насыщенного пара расслаивающихся систем. Трудности же эти состоят в том, что при кипении несмешивающихся жидкостей должно быть равновесие не только между паром и жидкой фазой, но и между жидкими слоями. Такое равновесие может быть достигнуто при тщательном перемешивании жидких слоев, для чего обычно применяют механическую мешалку. Но сочетать механическую мешалку с вакуумом, как это отмечает Шрейнемакерс [1], довольно трудно, поэтому там, где это возможно, стараются к механическому перемешиванию не прибегать, даже если это приводит к понижению точности измерений. Другая трудность состоит в расслаивании сконденсированного пара. Так как пар при конденсации образует два слоя, то применять приборы с частичной задержкой сконденсированного пара, какими являются приборы В. А. Киреева [2], Отмера [3], И. Н. Бушмакина [4] и других, в данном случае нельзя, потому что в кипятильник будет возвращаться только верхний слой. Кроме того, расслаивание пара после его конденсации затрудняет отбор пробы для анализа.

В таких случаях может быть применен метод Завидского [5], согласно которому отгоняется небольшое количество пара от достаточно большого количества жидкости, или, чтобы получить более точные данные по равновесию жидкость — пар, может быть использован метод Розанова [6].

Метод измерения давления и состава расслаивающихся смесей, предложенный Шрейнемакерсом [1], позволяет получать достаточно точные данные. Но применение механической мешалки и нагревание при помощи термостата препятствуют широкому применению этого метода. Более точный, но и гораздо более трудоемкий метод был предложен Барболи [7], который определял температуры кипения также в эбулиоскопе с механической мешалкой. Определение состава пара производилось отдельно. Этим же методом работал Енеке [8]. Другие авторы [9,10], в ущерб точности, применяли более упрощенные установки.

В последнее время для изучения равновесия жидкость — пар в расслаивающихся системах, Смитом и Боннером [11] был предложен прибор, имеющий некоторые преимущества по сравнению с предыдущими методами. В этом приборе использованы электромагнитная мешалка, внутреннее нагревание при помощи электрического тока и, самое главное, устранены перегрев жидкости и частичная конденсация пара путем специального устройства, позволяющего производить обогрев равновесной смеси парами кипящей жидкости. Сконденсированные пары полностью возвращаются в кипятильник; проба же для анализа отбирается в приемник только после установления равновесия.

Но этот прибор позволяет получать данные лишь по равновесию жидкость — пар. Определение же температур кипения смесей нужно производить отдельно, в эбулиоскопе Свентославского.

Изучение давления насыщенного пара в расслаивающихся системах несомненно было бы более продуктивным, если бы имелся такой прибор, который, будучи сравнительно простым, позволял бы производить все необходимые измерения с достаточной степенью точности. Такой прибор должен удовлетворять следующим требованиям:

1) должно устанавливаться равновесие между жидкой фазой и парообразной;

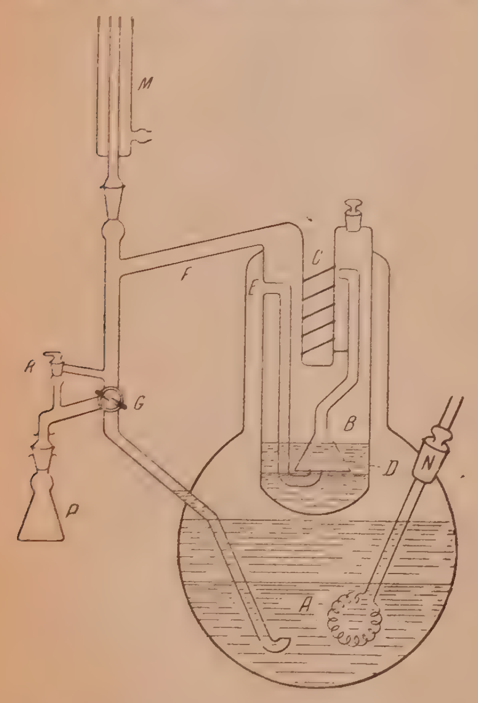
2) должно устанавливаться равновесие между жидкими фазами, для чего необходимо интенсивное перемешивание;

3) не должно быть перегрева и частичной конденсации паров (отсутствие фракционирования);

4) можно было бы производить одновременное определение состава пара и составов равновесных жидких фаз;

5) можно было бы производить одновременные измерения давления пара и температуры кипения жидкости.

Прибор, удовлетворяющий перечисленным выше требованиям, представлен на рисунке. Он состоит из круглодонной колбы A емкостью около 500 мл, в которую через стеклянную притертую пробку N вводится платиновая спираль для нагрева жидкости. В расширенное горло колбы A впаян сосуд B, служащий для установления равновесия между жидкостью и паром и для определения температуры кипения жидкости.



Устройство сосуда B взято из прибора Скетчарда, Раймонда и Гильмана [12]. Сосуд B сообщается с колбой A через отверстие E, от которого идет изогнутая трубка, заканчивающаяся под воронкой D. Такое устройство известно в литературе под названием насоса Коттреля. Сосуд B через трубку F соединяется с холодильником M, который, в свою очередь, через трехходовой кран и трубку H соединен с колбой A. От трехходового крана идет боковая трубка к приемнику P, который может быть соединен со всем прибором через кран R. Весь прибор через холодильник соединен с манометром и вакуумной установкой. Поэтому измерения можно вести при любом давлении и температуре, т. е. по желанию можно получать изотермы или изобары.

Измерения в этом приборе производятся следующим образом. Расслаивающаяся жидкость наливается в сосуд A в количестве 250—300 мл, а в сосуд B — в количестве около 20 мл. Трехходовой кран поворачивается так, чтобы он соединял холодильник только с трубкой H, открывается кран R, закрываются все пробки и устанавливается нужное давление. После этого включается нагревание. Во время кипения жидкости от платиновой спирали отделяются пузырьки пара, облегчающие кипение и хорошо перемешивающие жидкие слои, в результате чего получается эмульсия.

Образующиеся пары через отверстие E проникают в сосуд B и, пробулькивая через имеющуюся в нем жидкость, интенсивно перемешивает ее. В результате здесь также образуется эмульсия. Кроме того, благодаря насосу Коттреля сосуд C, служащий для определения температуры при помощи опускаемого в него термометра, все время омывается смесью паров и жидкости для определения истинной температуры кипения смеси. Это устройство подобно тому, которое имеется в эбулиоскопе Свентославского [13]. Из внутреннего сосуда пары попадают в холодильник и, сконденсировавшись, стекают обратно в кипятильник. В сосуд C для лучшей теплопередачи наливается небольшое количество ртути.

О равновесии между паром и жидкостью, находящейся во внутреннем сосуде B, судят по постоянству температуры при постоянном давлении. Для устранения перегрева в нашем приборе нагревание жидкости и теплоизоляция верхней части прибора регулируются так, чтобы уровень жидкости в сосуде B не изменялся во время кипения, т. е. процессы конденсации и испарения вполне компенсировали друг друга. При таких условиях быстро достигается постоянство температуры, остающейся неизменной для данного состава и давления.

Когда равновесие достигнуто и нужно отобрать для анализа пробу пара, отмечают давление и температуру и поворачивают трехходовой кран так, чтобы сконденсированный пар стекал в приемник P. Для анализа отбирается 5—6 мл смеси. После этого трехходовой кран ставится в прежнее положение, и в течение получаса равновесие устанавливается вновь, и снова записывается давление при той же температуре. Из двух измерений давления берется среднее значение. Перед взятием для анализа проб равновесных жидких слоев прибор должен быть выключен. Для этого вначале выключают нагревание и потом уже впускают воздух. Прибор отсоединяется от всей установки, вынимается термометр и выливается ртуть из сосуда C и жидкость из кипятильника A. Затем для лучшего отбора пробы равновесных жидких слоев жидкость во внутреннем сосуде взбалтывается, образовавшаяся эмульсия выливается в стаканчик с притертой пробкой и выдерживается в термостате при температуре кипения до достижения равновесия между слоями, после чего они анализируются.

Таблица 1

Бинарная система спирт — дихлорэтан, $t = 50°$

Общее давление (в мм)	Данные, полученные на приборе Скетчарда		Данные, полученные на нашем приборе	
	Мол. % спирта		Мол. % спирта	
	в жидк.	в паре	в жидк.	в паре
296,0	6,8	27,0	6,5	26,7
316,0	11,5	33,8	11,0	34,0
329,5	20,1	38,2	20,0	38,0
336,0	29,0	39,5	28,8	39,2
338,1	48,8	45,0	49,0	45,0

Таким образом для расслаивающейся системы при помощи рекомендованного прибора могут быть определены состав пара, составы равновесных жидких слоев, находящихся в равновесии с паром, температура кипения смеси и давление насыщенного пара.

Проверка прибора была произведена сначала на бинарной системе дихлорэтан — этиловый спирт [14]. Спирт и дихлорэтан образуют гомогенные растворы и дают азеотропную смесь, содержащую 63 весовых % ди-

хлорэтана при 760 мм давления [15]. Результаты, полученные нами при постоянной температуре, равной 50°, представлены в табл. 1. Из этой таблицы видно, что данные, полученные на испытуемом приборе, хорошо совпадают с данными, полученными нами на приборе Скетчарда [12]. О наступлении равновесия между жидкостью и паром можно судить по постоянству температуры кипения, которая в наших опытах оставалась неизменной в течение часа.

При проверке пригодности данного прибора для определения состава и давления насыщенного пара расслаивающихся систем мы воспользовались данными Шрейнемакерса [1] для системы вода — фенол — ацетон. Эта система была изучена им очень подробно при различных температурах. Для сравнения была выбрана изотерма при температуре 56,5°. Количественное определение состава жидких слоев производилось так же, как это описано в работе Шрейнемакерса.

Результаты такого сравнения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Тройная система: фенол — вода — ацетон, $t = 56{,}5°$

Общее давление	Данные Шрейнемакерса		Наши данные	
	Вес. % фенола		Вес. % фенола	
	нижний слой	верхний слоя	нижний слой	верхний слой
223,0	6,8	55,5	6,8	57,0
257,0	6,4	52,0	6,7	53,5
348,0	8,3	36,5	8,1	38,0

Процентное содержание фенола в нижнем и верхнем слоях в наших опытах непосредственно для равновесного состояния, определяемого приведенным в табл. 2 общим давлением. Соответствующее этому общему давлению процентное содержание фенола в равновесных жидких слоях, по данным Шрейнемакерса, нам приходилось находить графически. Как видно из таблицы, наши данные относительно процентного содержания фенола в нижнем слое хорошо совпадают с данными Шрейнемакерса, а в верхнем слое наши данные несколько выше. Такое расхождение не может быть объяснено тем, что в системе не наступало равновесие, так как окончательные пробы нами отбирались после того, как температура равновесия, т. е. 56,5°, сохранялась в течение длительного промежутка времени. Повидимому, это нужно объяснить отсутствием в опытах Шрейнемакерса достаточного количества определений для этой области расслаивания, вследствие чего графические определения приводят к более значительному расхождению.

Выводы

1. Предложен прибор для определения состава и давления насыщенного пара, а также состава и температуры кипения жидкости.

2. Показано, что этот прибор дает вполне удовлетворительные результаты как в случае систем, у которых жидкая фаза гомогенна, так и в тех случаях, когда она расслаивается.

Среднеазиатский государственный
университет
Ташкент

Поступила
25. XI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. H. Schreinemakers, Z. phys. Chem., **35**, 459, 1900.
2. В. А. Киреев и А. А. Попов, Журн. прикл. химии, **7**, 489, 1934.
3. D. F. Othmer, Ind. Eng. Chem., **20**, 743, 1928.
4. И. Н. Бушмакин и Е. Д. Воейкова, Журн. общ. химии, **19**, 1615, 1949.
5. J. Zawidzki, Z. phys. Chem., **35**, 129, 1900.
6. M. A. Rosanoff, A. B. Lamb u. F. E. Breithut. Z. phys. Chem., **66**, 349, 1909.
7. J. Barbaudy, Journ. Chim. phys., **23**, 289, 1926.
8. E. Jänecke, Z. phys. Chem., **164**, 401, 1933.
9. I. S. Stockhardt a. C. M. Hull, Ind. Eng. Chem., **23**, 1438, 1931.
10. A. P. Colburn, E. M. Schoenborn a. D. Schilling, Ind. Eng. Chem., **35**, 1250, 1943.
11. T. E. Smith a. R. F. Bonner, Ind. Eng. Chem., **41**, 2867, 1949.
12. G. Scatchard, C. L. Raymond a. H. H. Gilmann, Journ. Amer. Chem. Soc., **60**, 1275, 1938.
13. W. Swietoslawski, Z. phys. Chem., **130**, 286, 1927.
14. В. В. Удовенко и Ц. Б. Фрид, Журн. физ. химии, **22**, 1963, 1948.
15. L. H. Horsley, Anal. Chem., **19**, 507, 1947.

КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

А. И. Красильщиков

В предыдущем сообщении [1] была предложена кинетическая схема катодного восстановления кислорода на серебре и указаны основные работы предыдущих исследователей [2—6].

В кислом или нейтральном растворе лимитирующей оказалась стадия присоединения электрона к молекуле или атому кислорода. В щелочных растворах лимитирующей оказалась стадия присоединения электрона к свободному радикалу пергидроксила или гидроксила. Однако все еще оставался открытым вопрос о том, какая схема процесса преобладает на серебре, т. е. восстановление адсорбированных молекул или атомов кислорода.

Решение вопроса могло бы заключаться в сопоставлении изменений потенциала электрода для каждого из этих случаев, так как в первом случае зависимость потенциала электрода от логарифма давления кислорода вдвое больше, чем во втором. Для решения задачи необходимо было исследовать процесс в широком интервале давлений кислорода.

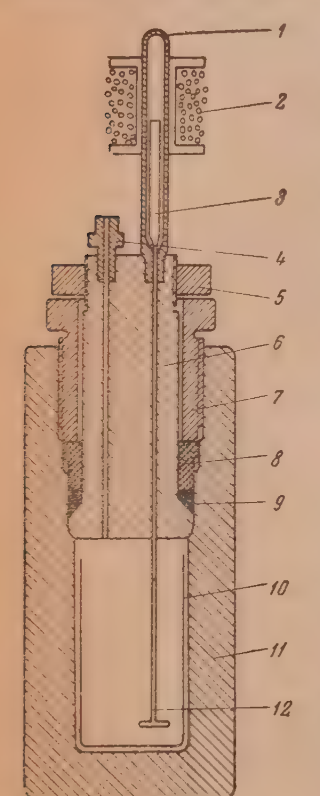


Рис. 1. *1* трубка, нерж. сталь, *2* — электромагнит, *3* — сердечник, железо, *4* — соединительная муфта, *5* — контргайка, *6* — пробка, нержавеющ. сталь, *7* — нажимная гайка, *8* — букса, *9* — прокладка, свинец, *10* — стекл. стакан, *11* — корпус, нержавеющ. сталь, *12* — мешалка, кварц

Экспериментальная часть

Общий вид автоклава из нержавеющей стали с электромагнитной мешалкой показан на рис. 1. Раствор наливался в стеклянный стакан внутри автоклава. Сжатый кислород очищался глубоким охлаждением. Мешалка была изготовлена из кварца в целях уменьшения поверхностной проводимости.

Аноды размещались по обеим сторонам исследуемого катода. При работе в щелочных или хлористых растворах аноды изготовлялись из серебра, а в сернокислых растворах — из чистого свинца. Электродом сравнения служил либо хлорсеребряный, либо окисносеребряный электрод. Конуса для электровводов были пропущены через крышку и заизолированы посредством слюды. Путем тщательного высушивания и покрытия специальным лаком удавалось достигнуть в каждом уплотнении сопротивления порядка 10 MΩ.

На рис. 2 показаны кривые катодной поляризации серебра в подкисленном растворе сульфата калия при различных давлениях кислорода. В табл. 1 показаны соответственные значения коэффициента наклона.

В большом интервале плотностей тока вновь находим $b = \frac{2RT}{F}$. Для малой плотности тока 1 μ А/см² на рис. 3 показана зависимость потенциала катода от давления кислорода. Как для нейтрального, так и для подкисленного растворов сульфата получено соотношение

$$\varphi = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln [p_{O_2}].$$

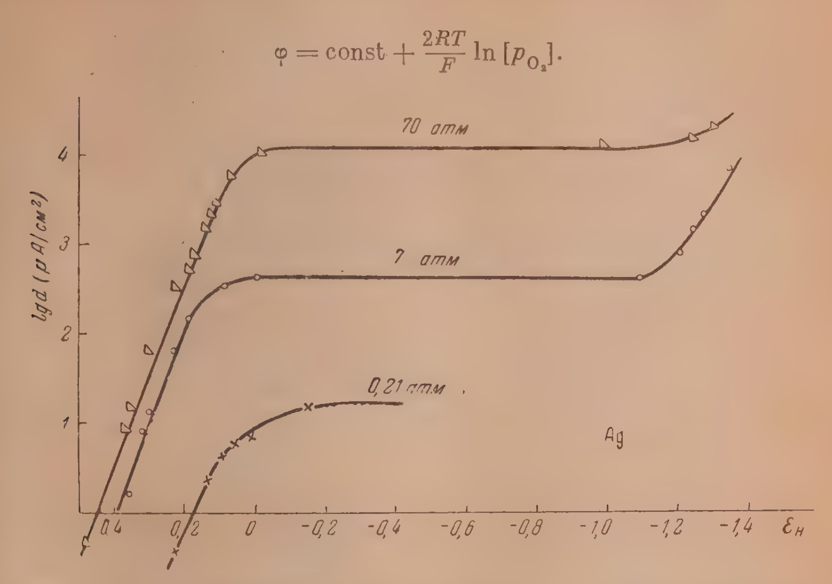


Рис. 2. 0,1 M $K_2SO_4 + 0{,}01$ N H_2SO_4, кислород при различных давлениях

Значение коэффициента $\frac{2RT}{F}$ показывает [1], что при малых плотностях тока на серебряном катоде восстановлению подвергается именно молекулярный кислород.

Если принять, что прочный адсорбционный окисел серебра имеет кислый характер, то можно объяснить этим тот факт, что каталитические свойства серебра и лимитирующие стадии на нем в кислых и щелочных растворах являются различными. Подобные кислые окислы на поверхности металлов в настоящее время хорошо известны [7].

На рис. 4 показана кривая катодной поляризации серебра в 0,1 N щелочи при давлении кислорода 73 атм. В табл. 2 приведены значения коэффициента наклона для щелочных растворов.

Таблица 1

Давление O_2, атм	b
0,21 (воздух)	0,117
7,0	0,110
70	0,115

Таким образом, подтверждается в большом интервале плотностей тока значение $b = \frac{2}{3} \frac{RT}{F}$ в щелочных растворах.

На рис. 5 показана зависимость потенциала от логарифма давления кислорода для 0,1 и 0,5 N щелочи, равная $\frac{2}{3} \frac{RT}{F}$. Из этого следует [1], что при малых плотностях тока в щелочных растворах, так же как и в кислых, восстанавливается молекулярный кислород.

Далее было важно обнаружить в растворе и определить выход по току перекиси водорода после проведения катодной поляризации в кислородной области. Эти опыты были проведены при перемешивании раствора. После

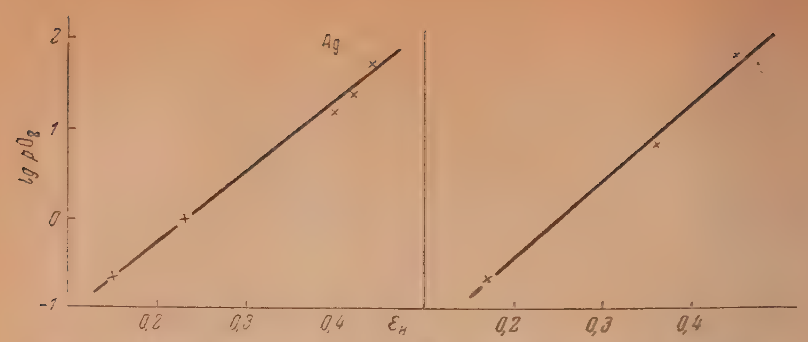


Рис. 3. 0,1 *M* K_2SO_4, $d = 1\mu$ A / см², 0,1 *M* K_2SO_4 + 0,01 *N* H_2SO_4, $\varphi = \text{const} + 0{,}127 \lg p_{O_2}$; $\varphi = \text{const} + 0{,}120 \lg p_{O_2}$

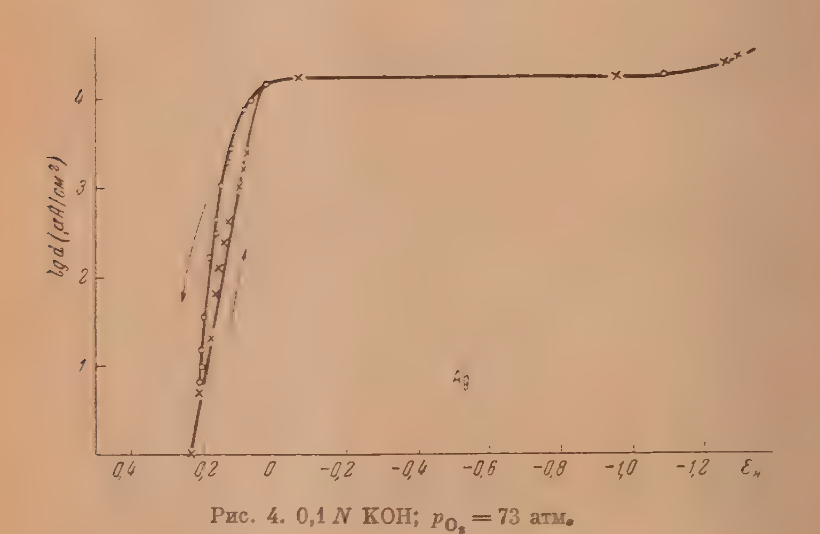


Рис. 4. 0,1 *N* KOH; $p_{O_2} = 73$ атм.

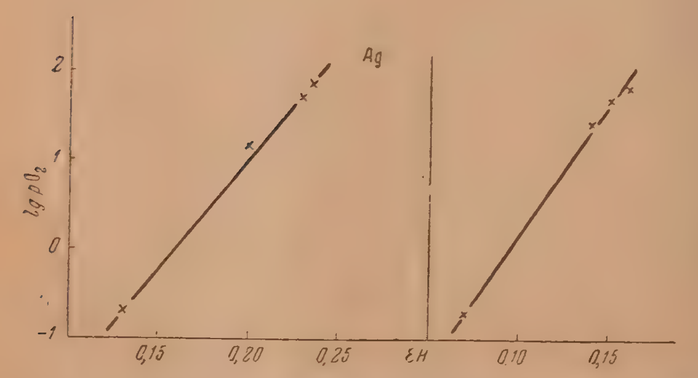


Рис. 5. 0,1 *N* KOH, $d = 1\mu$ A / см², 5,0 *N* KOH; $\varphi = \text{const} + 0{,}041 \lg p_{O_2}$ $\varphi = \text{const} + 0{,}034 \lg p_{O_2}$

Таблица 2

0,1N KOH		1,0N KOH		5,0N KOH	
p_{O_2}, атм.	b	p_{O_2}, атм.	b	p_{O_2}, атм.	b
0,21	0,057	0,21	0,042	0,21	0,040
15	0,048	1,0	0,042	27	0,042
53	0,044	28	0,046	53	0,038
73	0,044	53	0,040	73	0,048
		73	0,040		

выключения тока быстро отбиралась проба жидкости 100 см³ и оттитровывалась 0,02 N раствором перманганата. Средние результаты опытов при 20° приведены в табл. 3.

Таблица 3

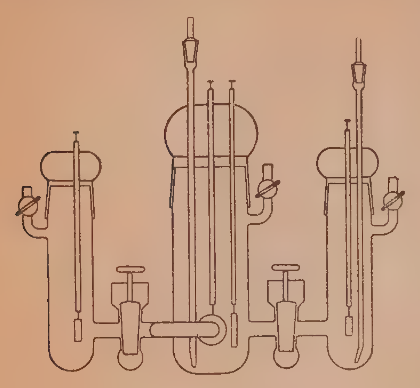
Раствор	Плотн. тока mA/см²	Продолж. опыта мин.	Выход по току %			Примечание
			Ag	Au	Pt	
0,1N H_2SO_4	0,50	30	—	—	45	
	0,36	30	64	76	74	
	0,36	15	—	—	95	
	0,25	30	71	100	—	
	0,12	30	89	—	—	
	0,25	15	100	—	—	
	0,12	15	100	—	100	
0,1N KOH	0,36	30	—	61	—	
	0,25	30	57	81	—	
1,0N KOH	0,36	30	—	32	33	
	0,25	30	0	41	—	
0,1N H_2SO_4	2,5	30	4	7	—	Давление кислорода 20—23 атм.
0,1N KOH	2,5	30	3	—	—	

При малых плотностях тока перекись образуется в 0,1 N серной кислоте и 0,1 N щелочи со значительными выходами по току, однако в 0,1 N щелочи выхода несколько меньше, чем в кислоте, что, повидимому, связано с более быстрым разложением. В 1,0 N щелочи перекись разлагается слишком быстро и на серебре даже не может быть обнаружена вовсе.

Выход уменьшается по мере увеличения продолжительности опыта. Это является следствием того, что образование перекиси протекает при данной плотности тока с некоторой постоянной скоростью, а скорость ее разложения приблизительно пропорциональна концентрации. Выход также резко уменьшается по мере увеличения плотности тока. С повышением плотности катодного тока, очевидно, происходит перерождение поверхности электрода; число адсорбционных центров, на которых адсорбированы молекулы кислорода, уменьшается, а число центров, на которых адсорбированы кислородные атомы, увеличивается. Восстановление же кислородных атомов дает воду.

Таким образом, только при малых плотностях тока восстановление протекает в основном за счет кислорода, адсорбированного в форме молекул.

Соответственно этому и перекись образуется со значительными выходами лишь при весьма малых плотностях тока. Уже при небольшой плотности тока 2,5 mA/см² выход по току равен всего около 4%. При плотностях тока, приближающихся к техническим, выход перекиси практически равен нулю.



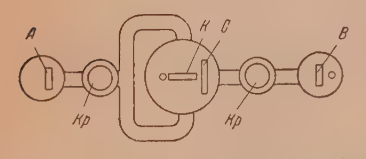


Рис. 6. A — анод, K — катод, Kp — краны, B — водородный электрод, O — электрод для очистки раствора

Совокупность всех полученных в настоящей работе данных позволяет заключить, что при малых плотностях тока подвергается восстановлению кислород, адсорбированный в форме молекул. В результате проверки оказываются справедливыми следующие, ранее предположенные [1] уравнения для восстановления молекулярного кислорода на серебре.

Для кислых и нейтральных растворов:

$$\varphi = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln [O_2] - \frac{2RT}{F} \ln i. \quad (1)$$

Для щелочных растворов:

$$\varphi = \text{const} + \frac{2}{3}\frac{RT}{F} \ln [O_2] - \frac{2}{3}\frac{RT}{F} \ln [OH'] - \frac{2}{3}\frac{RT}{F} \ln i. \quad (2)$$

Возникает вопрос о проверке установленных для серебра закономерностей на других металлах. Приводим данные такой проверки на золотом электроде при 20°.

Электролитическая ячейка изображена на рис. 6. Катод из платины был покрыт слоем золота толщиной 6 μ. Измерения потенциалов велись против водородного электрода в том же растворе при помощи катодного вольтметра, схема которого изображена на рис. 7. Поступающие в ячейку газы пропускались, кроме обычной очистки, через ловушку, погруженную

Таблица 4

Раствор	b
0,09N H_2SO_4 . . .	0,127
0,10N K_2SO_4 . .	0,108
0,11N KOH . . .	0,040

Таблица 5

Раствор	pH	η, вольт
0,09N H_2SO_4 . .	0,95	0,84
0,10N K_2SO_4 . .	7,0	0,50
0,11N KOH . . .	13,02	0,28

в жидкий кислород. Раствор подвергался предварительной очистке электролизом с платинированным вспомогательным катодом.

В табл. 4 даны значения коэффициентов наклона поляризационных кривых на золоте в атмосфере чистого кислорода.

Как и в случае серебра, $b = \frac{2RT}{F}$ в кислом и нейтральном растворах и $b = \frac{2}{3}\frac{RT}{F}$ для щелочного раствора.

В табл. 5. дано перенапряжение восстановления кислорода на золоте при плотности тока 1 μA/см².

При увеличении pH от 1 до 7 перенапряжение уменьшается на 57 mV при увеличении pH на 1, вместо 58 mV, согласно уравнению [1] — для

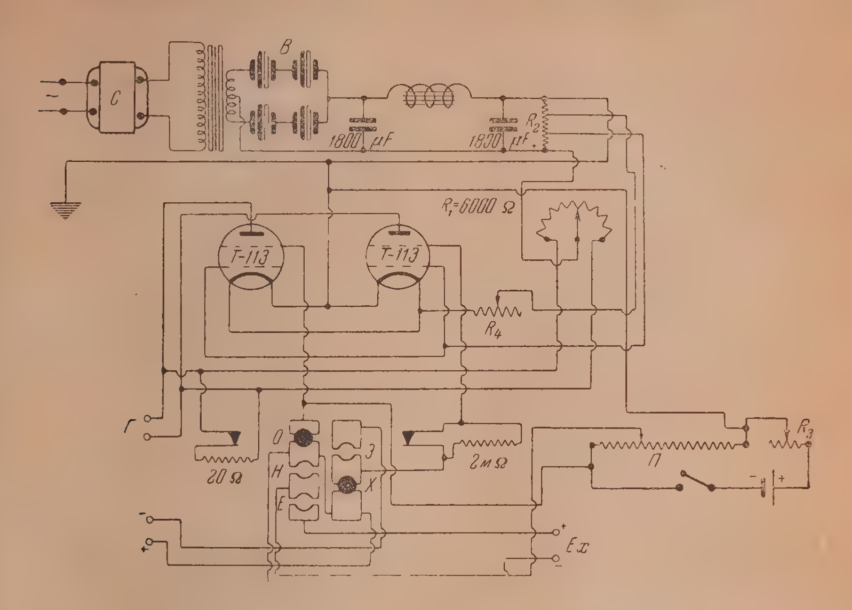


Рис. 7. *ОНЕЭХ* — переключатель, *EX* — измер. напряжен., *НЭ* — норм. элемент, R_1 R_2 R_3 R_4 — сопротивления, *С* — стабилизатор напряжен; *В* — селеновый выпрямитель, *Г* — нуль-гальванометр, *П* — потенциометр

кислых и нейтральных растворов. Такое совпадение является весьма хорошим.

На рис. 8 показана в качестве примера кривая катодной поляризации золота в 0,1 *N* щелочи при давлении кислорода 72 атм.

В табл. 6 приведены значения коэффициента наклона в щелочных растворах.

Таблица 6

0,1*N* KOH		1,0*N* KOH	
p_{O_2}, атм	b	p_{O_2}, атм	b
1	0,040	0,21	0,036
6	0,044	6,0	0,042
21	0,044	21	0,046
72	0,038	70	0,040

Для золота, как и для серебра, находим $b = \frac{2}{3}\,\frac{RT}{F}$.

На рис. 9 показана зависимость потенциала золотого электрода от логарифма давления кислорода в 1 *N* щелочи при плотности тока 1 μA/см². Эта зависимость также равна $\frac{2}{3} \cdot \frac{RT}{F}$ в соответствии с уравнением [2].

На основании всех данных, полученных при восстановлении кислорода на золотом электроде, можно усмотреть глубокую аналогию с восстановлением кислорода на серебре. Поэтому можно принять, что кинетический механизм процесса в обоих случаях оказывается одинаковым.

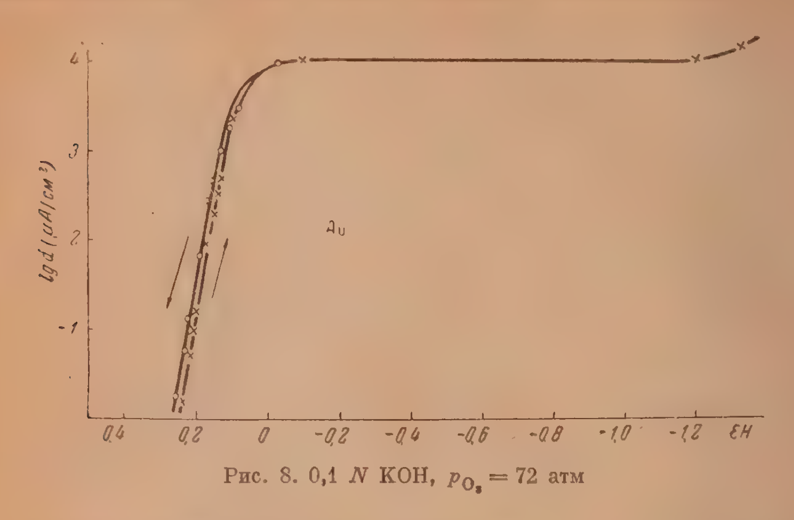


Рис. 8. 0,1 N KOH, $p_{O_2} = 72$ атм

Весьма часто высказывается взгляд, согласно которому электрохимическое восстановление в сущности сводится к простому гидрированию катодно-образующимся атомарным водородом. Весь материал, изложенный в настоящей работе, показывает, что подобные взгляды не могут быть применены к процессу электровосстановления кислорода. Катодное восстановление кислорода представляет самостоятельный электрохимический процесс, отнюдь не связанный с каким-либо гидрированием. Следует отметить, что подобную точку зрения уже высказывали в своих работах другие авторы [3, 8].

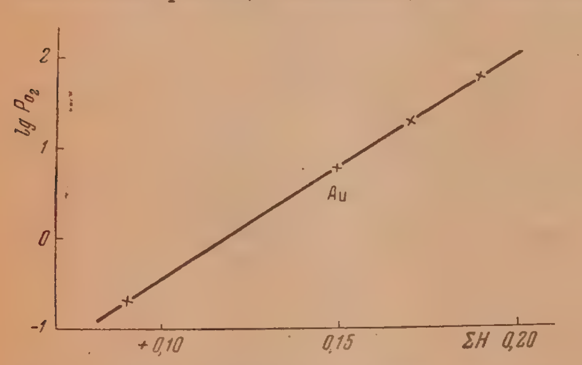


Рис. 9. 1,0 N KOH, $^{i}d = 1$ μA / см²; $\varphi = \text{const} + 0{,}039 \lg p_{O_2}$

При анодном выделении кислорода на никеле в щелочах [9] выделение кислорода проходит через стадию образования свободных радикалов гидроксила. Напротив, катодное восстановление кислорода на серебре и золоте при небольших плотностях тока проходит через стадию образования свободных радикалов пергидроксила. Мы видим, таким образом, что катодный и анодный процессы кислородного электрода могут в известных условиях проходить через неодинаковые промежуточные стадии.

Выводы

1. Между плотностью тока катодного восстановления кислорода на серебре и золоте и потенциалом катода имеет место логарифмическая зависимость.

2. Коэффициент перед логарифмом плотности тока составляет $\frac{2RT}{F}$ в кислых и нейтральных и $\frac{2}{3}\frac{RT}{F}$ в щелочных растворах.

3. Перенапряжение процесса при небольших плотностях тока уменьшается на величину $\frac{RT}{F}$ при увеличении pH на единицу в кислых и нейтральных растворах и на величину $\frac{1}{3}\frac{RT}{F}$ в щелочных растворах.

4. Зависимость между потенциалом катода и давлением кислорода также логарифмическая. При небольших плотностях тока коэффициент перед логарифмом давления кислорода равен $\frac{2RT}{F}$ в кислых и нейтральных растворах и $\frac{2}{3}\frac{RT}{F}$ — в щелочных растворах.

5. Схема восстановления кислорода в кислых и щелочных растворах одинакова, но лимитирующие стадии — различны. Кислый поверхностный окисел металла оказывает различное каталитическое влияние на процесс в кислых и щелочных растворах.

6. При небольших плотностях тока восстановлению подвергается кислород, адсорбированный в форме молекул. При больших плотностях тока основную роль начинает играть восстановление адсорбированных атомов кислорода.

7. Восстановление молекулярного кислорода лимитируется в кислых и нейтральных растворах стадией присоединения электрона к адсорбированной молекуле, после чего следует быстрая стадия образования свободного радикала пергидроксила. В щелочных растворах лимитирует стадия присоединения электрона к радикалу пергидроксила.

8. Восстановление кислорода на серебре и золоте не связано с его гидрированием катодно-образовавшимся атомарным водородом, а представляет самостоятельный электрохимический процесс, в котором восстанавливающим агентом являются свободные электроны.

9. Катодный и анодный процессы кислородного электрода могут в известных условиях проходить через неодинаковые промежуточные стадии.

Москва

Поступила
29. XI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 332, 1949.
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд. АН СССР, 1947.
3. В. А. Ройтер и Р. Б. Ямпольская, Журн. физ. химии, 9, 763, 1937.
4. Г. В. Акимов, Коррозия металлов в нейтральных электролитах с кислородной деполяризацией, ОНТИ, 1938.
5. Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкин, ДАН, 32, 327, 1941.
6. И. А. Казарновский, Журн. физ. химии, 14, 320, 1940.
7. А. Н. Фрумкин, Усп. химии, 18, 9, 1949.
8. Н. Д. Томашов, ДАН СССР, 23, 649, 1939.
9. Л. М. Волчкова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии 23, 441, 1949.

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ПОМОЩИ ДИФФРАКЦИОННОГО МИКРОМЕТОДА

Я. П. Гохштейн

Известно, что изменение коэффициента диффузии электролита в зависимости от концентрации обусловлено двумя эффектами: 1) отклонением «осмотической силы» диффузии от ее идеального значения при данной концентрации и 2) изменением подвижности ионов с изменением концентрации и ионной силы. Первый фактор изменяет только кажущийся коэффициент диффузии, однако он отпадает, если действующую силу точно выразить в значениях градиента активности.

Второй фактор является решающим, так как он изменяет истинное значение коэффициента диффузии. Оценка второго фактора представляет собой трудную проблему, которая еще не была полностью разрешена.

При изучении диффузии хлористого бария и хлористого кальция нами было показано [1], что теория Онзагера и Фюсса не применима для водных растворов электролитов валентности 2—1.

Недавно Харнед и Леви [2] подтвердили наши исследования, измерив методом электропроводности коэффициенты диффузии хлористого кальция в разбавленных водных растворах. Изучение диффузии электролитов и ионов, составляющих соль, в разбавленных водных растворах дает возможность подойти к оценке основного фактора, влияющего на коэффициент диффузии.

Экспериментальное определение диффузии ионов в условиях, близких к применяемым в полярографии, создает возможность нахождения связи между коэффициентом диффузии иона в постороннем электролите и константой диффузионного тока восстанавливаемого либо окисляющегося иона как на капельном ртутном электроде, так и на платиновых стационарном и вращающемся электродах.

Известно, что формула Ильковича [3], которая выведена для случая диффузии у капельного ртутного электрода, не рассматривает коэффициент диффузии иона в конкретных условиях опыта. Посторонний электролит оказывает большое влияние на величину $D_{\text{иона}}$ [4]. Знание коэффициента диффузии иона в конкретных условиях опыта дает возможность количественно оценить теорию Гейровского о влиянии концентрации индифферентного электролита на предельные токи восстанавливаемого либо окисляющегося иона.

Для исследования электролитов был избран диффракционный микрометод измерения коэффициентов диффузии в жидкостях [1] как наиболее точный из всех известных оптических методов, обеспечивающий самые полные сведения о распределении диффундирующего вещества по высоте столба жидкости в любой момент времени. Этот факт имеет большое значение для изучения зависимости коэффициента диффузии от концентрации. Диффракционный метод измерения коэффициентов диффузии, основанный на френелевой диффракции света, впервые предложен И. В. Обреимовым и описан в его замечательной монографии [5], освещающей приложение френелевой диффракции для физических и технических измерений (основной деталью прибора является оптическая стеклянная кювета).

И. В. Обреимов провел первые опыты с плоскопараллельной пластинкой, погруженной в стеклянную кювету, измерив коэффициент диффузии тростникового сахара. Толщина стеклянной пластинки почти равнялась просвету между стенками кюветы. Высота точно равнялась высоте кюветы. На дно кюветы при помощи маленькой воронки наливался раствор, а поверх раствора — чистый растворитель.

М. С. Хайкин [6] внес существенные изменения в этот метод, превратив его, благодаря использованию малых размеров оптической кюветы, в микрометод и упростив технику эксперимента и обработку результатов. Им был измерен коэффициент диффузии сахара из 6% раствора в воду.

Для проведения опытов была использована плоскопараллельная спеченная кювета, имеющая канал сечением 4×2 мм по ходу светового луча. Такая кювета не дает возможности наблюдать диффузию разбавленных и умеренно разбавленных растворов электролитов, так как данное сечение канала не обеспечивает ясно выраженной диффракционной картины вследствие малого изменения показателя преломления раствора от пятна к пятну.

Наши опыты по измерению коэффициента диффузии хлористого бария в кювете с таким же сечением канала (4×2 мм) по ходу светового луча показали, что диффракционная картина, снятая для 0,1 *M* раствора $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, дала не более 14,7 диффракционных пятен. Для 0,01 *M* раствора мы получили бы не более одного пятна.

Так как полная разность хода N (число диффракционных пятен) определяется формулой:

$$N = (\mu_2 - \mu_1) \frac{d}{\lambda}, \quad (1)$$

где μ_2 и μ_1 — показатели преломления раствора и растворителя, d — толщина канала кюветы по ходу светового луча и λ — длина волны используемого света, то, очевидно, единственной возможностью для получения достаточного количества пятен является увеличение эффективной толщины кюветы.

Выбор λ частично зависит от исследуемых веществ; свет должен проходить без заметного ослабления сквозь столб жидкости. За счет укорочения λ против 4358 Å нельзя выиграть, более чем вдвое, увеличения числа диффракционных пятен, но для этого уже нужна кварцевая кювета.

После тщательного исследования нам удалось изготовить такую оптическую кювету, толщина рабочего канала которой по ходу светового луча увеличена по сравнению с сечением канала кюветы, примененной М. С. Хайкиным, примерно в шесть раз. Такое увеличение дало возможность перейти к изучению диффузии разбавленных и умеренно разбавленных электролитов.

Спекание кюветы не дало положительных результатов, так как при спекании происходила деформация стенок кюветы. Нам удалось сконструировать такую оправу для кюветы, которая давала возможность посадить стенки кюветы на оптический контакт так, чтобы исследуемая жидкость не проникала между стенками кюветы. Практика определения коэффициентов диффузии многих веществ показала пригодность для изучения диффузии разбавленных и умеренно разбавленных растворов электролитов такой кюветы, поверхности которой были поставлены на оптический контакт.

Так как нами внесены некоторые усовершенствования в диффракционный микрометод и дана новая обработка результатов, то мы остановимся кратко на описании этого метода.

Экспериментальная часть

На рис. 1 приведен снимок диффракционного прибора, состоящего из источника света *А* — ртутной кварцевой лампы *ПРК*, конденсора *Б*, светофильтра *В*, коллиматорной трубки *Г*, водяного термостата *Т*, внутри которого находится специальный столик для установки разъемного станка

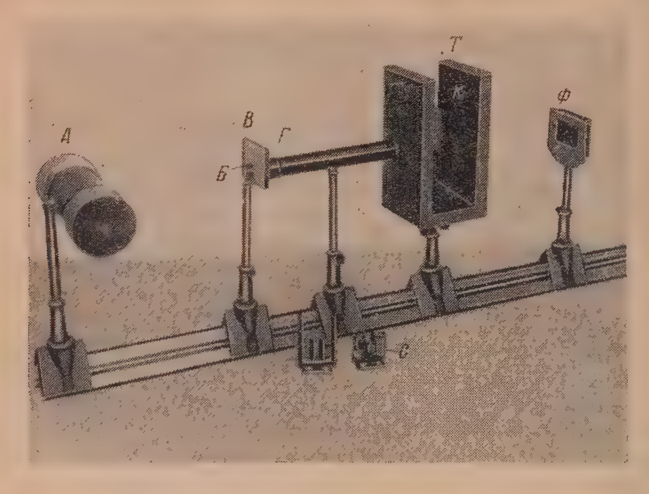


Рис. 1

С и кассеты *Ф* для фотографической пластинки. В передней и задней стенках термостата сделаны отверстия для прохождения светового пучка. (Когда фотографирование не производят, щели закрываются стеклом.)

Служащий для получения диффракционных пятен монохроматический параллельный пучок света создается коллиматором с круглой диафрагмой, освещаемой лампой через конденсор и светофильтр, пропускающий только узкую спектральную линию. Нами использовалась диафрагма диаметром 0,212 мм.

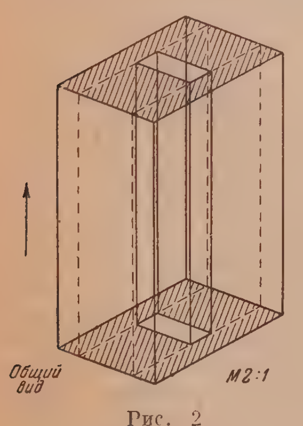


Рис. 2

Столб жидкости, в котором изучается диффузия, заключен в двух плоскопараллельных кюветах, имеющих одинаковые вертикальные каналы сечением 25×2 мм по ходу светового луча, высотой 20 мм, поставленных одна на другую так, что торцы каналов совпадают. Одна кювета — оптическая, изображенная на рис. 2, находится в параллельном пучке монохроматического света и установлена в перпендикулярной ему плоскости. Эта кювета, составляющая половину столба жидкости, просматривается в процессе всего опыта.

Возникающая на границе жидкости и стекла кюветы френелева диффракция фотографируется непосредственно на фотопластинку. Другая половина столба жидкости расположена в верхней кювете, изготовленной из плексигласа, и служит продолжением канала первой кюветы.

Изменения температуры вызывают перемещение диффракционных пятен, поскольку зависимости показателей преломления стекла кюветы и исследуемой жидкости от температуры неодинаковы. Но перемещение всех пятен на одну величину не имело бы никакого значения для метода,



Рис. 3. *а* — $5 \cdot 10^{-2}$ *M* $Pb(NO_3)_2$, 4 ч. 16м. 30 с.; *б* — $5 \cdot 10^{-3}$ *M* $Pb(NO_3)_2$, 43 м. 30 с.; *в* — 10^{-1} *M* KNO_3, 3 ч. 30 с.; *г* — $5 \cdot 10^{-2}$ *M* KNO_3, 1 ч. 17 м. 30 с.



так как в расчет входит лишь длина, либо положение отдельного пятна. Однако вследствие различия температурного хода показателей преломления растворов разной концентрации имеет место и некоторое изменение длины пятна с температурой. Оценка этого эффекта дала величину 0,01% на 0,1°.

Мы использовали водяной термостат (рис. 1), состоящий из нижней и верхней части, который создавал постоянство температуры примерно с точностью $\pm 0{,}1°$, так как воздушный термостат не обеспечивал постоянства температуры с такой точностью. Юстировка разъемного станка для кювет с оправой производится под микроскопом на совпадение каналов и торцовых плоскостей кювет при сдвинутых половинах станка. После этого станок обеспечивает совершенную точность смыкания кювет. Система пуска процесса, наблюдение и регистрация хода диффузии производились так, как описано в работах И. В. Обреимова [5] (стр. 35) и М. С. Хайкина [6].

Мы изучали диффузию растворов азотнокислого свинца, хлористого бария и азотнокислого калия различных концентраций.

Для наглядности на рис. 3 приведены диффракционные картины растворов $5\cdot10^{-3}$ и $5\cdot10^{-2}$ M $Pb(NO_3)_2$, $5\cdot10^{-2}$ и 10^{-1} M KNO_3. На снимках мы видим, что диффракционная картина для двух приведенных электролитов различна.

Вычисление коэффициента диффузии (для каждого диффракционного пятна по высоте столба жидкости)

Так как в момент смыкания жидкостей обычно один раствор проникает в другой на глубину не более чем 0,2 мм от плоскости сомкнутых торцов кювет, то для расчета коэффициента диффузии можно воспользоватся решением одномерного уравнения диффузии на бесконечной прямой при столообразном начальном распределении концентрации $c_{(x,\,t)}$ диффундирующего вещества:

$$c_{(x,\,0)} = \begin{cases} c_0 & \text{при } x \leqslant 0, \\ 0 & \text{при } x > 0, \end{cases} \tag{2}$$

где c_0 — разность концентраций используемых растворов. При $x < 0$

$$c_{(x,\,t)} = \frac{c_0}{2}\left[1 + \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right], \tag{3}$$

где x — ордината диффракционного пятна данной концентрации c в любой момент времени t, D — коэффициент диффузии.

Принимая показатель преломления μ пропорциональным концентрации (весьма точно для малых концентраций), можно считать, что каждое данное диффракционное пятно дает точку кривой:

$$Z_{(x,\,t)} = 2c_{(x,\,t)} = c_0 + c_0\,\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad -1 \leqslant Z \leqslant +1, \tag{4}$$

полученной линейным преобразованием координат из кривой истинных концентраций $c_{(x,\,t)}$.

К таким координатам могут быть пересчитаны координаты диффракционных пятен на фотопластинке, если ординаты — номера диффракционных пятен перевести в отрезок -1 $+1$, абсциссы — в отрезок $-\frac{l}{2}$; $+\frac{l}{2}$ так, чтобы неподвижный в процессе диффузии центр кривой стал началом

координат. Опорной точкой преобразования абсцисс должен служить центр кривой. Преобразовав уравнение (4), получим, что

$$\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2c_{(x,\,t)} - c_0}{c_0}. \tag{5}$$

Движение одного диффракционного пятна, например, k-го, со временем в процессе диффузии дает постоянное значение $\Phi(x, t)$

$$Z_{k\,(x,\,t)} = \Phi\left(\frac{{}^1x_k}{2\sqrt{Dt_1}}\right) = \Phi\left(\frac{{}^2x_k}{2\sqrt{Dt_2}}\right) = \Phi\left(\frac{{}^3x_k}{2\sqrt{Dt_3}}\right), \tag{6}$$

где ${}^1x_k$, ${}^2x_k$ и ${}^3x_k$ — положение k-го диффракционного пятна в момент времени t_1, t_2 и t_3.

Так как значение $\Phi(x, t)$ постоянно, то и их аргументы равны:

$$\alpha_k = \frac{{}^1x_k}{2\sqrt{Dt_1}} = \frac{{}^2x_k}{2\sqrt{Dt_2}} = \frac{{}^3x_k}{2\sqrt{Dt_3}}. \tag{7}$$

Значение аргумента α_k определяется по $Z(x, t)$ по таблицам интеграла ошибок, представляющего решение уравнения диффузии. Для нахождения значения α_k рассмотрим два случая:

а) Если считать D по пятнам, начиная от плоскости смыкания кювет ($x = 0$), сверху вниз, то (см. рис. 2, обозначено стрелкой ↑) для k-го пятна получим, что

$$\left(\frac{N}{2} - k\right)\frac{c_0}{N} = \frac{(N-2k)}{2}\frac{c_0}{N}$$

и

$$c_k = c_0 - \frac{(N-2k)\,c_0}{2N} = \frac{c_0\,(N+2k)}{2N}, \tag{8}$$

где N (полная разность хода) — число диффракционных пятен $\left(\text{половина столба жидкости соответствует } \frac{N}{2}\right)$, c_k — концентрация k-го диффракционного пятна.

Подставив в формулу (5) значение c_k вместо $c(x, t)$, получим, что

$$\Phi\left(\frac{x_k}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2c_0\,(N+2k)}{c_0\,2N} - 1 = \frac{2k}{N}. \tag{9}$$

В качестве примера приводим расчет α_k для третьего диффракционного пятна 0,01 M азотнокислого свинца, диффундирующего в воду: $N = 23{,}03\lambda$ (λ — длина волны используемого света) $\Phi\left(\frac{x_3}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2\cdot 3}{23{,}03} = 0{,}2606$. По таблицам интеграла ошибок находим, что $\alpha_3 = \frac{x_3}{2\sqrt{Dt}} = 0{,}235$.

б) Считая D по пятнам снизу вверх до плоскости смыкания кювет, получим, что для k-го пятна

$$c_k = c_0 - \frac{c_0\,k}{N} = \frac{c_0\,(N-k)}{N}. \tag{10}$$

Подставив в выражение (5) c_k вместо $c(x, t)$, получим, что

$$\Phi\left(\frac{x_k}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2c_0\,(N-k)}{c_0\,N} - 1 = \frac{N-2k}{N}. \tag{11}$$

Согласно уравнению (7) для двух моментов времени t_1 и t_2 можно написать, что

$$\frac{{}^1x_k}{2\sqrt{Dt_1}} = \frac{{}^2x_k}{2\sqrt{Dt_2}} = \alpha_k.$$

После преобразования последнего выражения получим окончательное уравнение для коэффициента диффузии

$$D = \frac{{}^2x_k^2 - {}^1x_k^2}{4\alpha_k^2 (t_2 - t_1)}. \qquad (12)$$

Из формулы (12) видно, что для определения коэффициента диффузии необходимо знать положение каждого диффракционного пятна в моменты времени t_1 и t_2 и α_k, значение которого постоянно в процессе всего опыта.

Было показано, что, зная N для данной концентрации раствора, можно вычислить значение α_k при помощи таблицы интеграла ошибок. Обычно N находят следующим простым опытом: стеклянная кювета заливается до половины более тяжелым раствором, затем очень медленно при помощи оттянутой трубки дополняется легким. Через небольшой промежуток времени, когда станут видимы все диффракционные пятна, но процесс еще не дошел до торцов кюветы, фотографируется диффракционная картина. N равно числу пятен плюс дробные добавки по концам канала, определяемые по Обреимову по асимметрии диффракционных полос [5] (стр. 49). Положение диффракционных пятен на снимке находят при помощи компаратора, наводку которого осуществляют по наклонной окулярной нити.

Наклон последней устанавливается по самим пятнам. Отсчет ведут на расстоянии 0,2 мм от плоскости сомкнутых торцов кювет.

Диффузия электролитов в разбавленных водных растворах

Для изучения изменения коэффициента диффузии соли в зависимости от концентрации мы поставили ряд опытов по измерению диффузии в водных растворах электролитов 1—1 и 2—1 валентности. В качестве представителя первой группы взят азотнокислый калий, второй — азотнокислый свинец и хлористый барий. Указанные соли были предварительно подвергнуты многократной перекристаллизации.

Измерения диффузии проводили при 25° С. Расчет коэффициента диффузии для каждого диффракционного пятна производили по формуле (12), начиная от плоскости сомкнутых торцов кювет сверху вниз.

Определив для каждой концентрации электролита полную разность хода N, мы нашли, что указанные выше электролиты имеют для одной и той же концентрации различное количество диффракционных пятен.

Зависимость N от концентрации соли представлена на рис. 4. На ось абсцисс нанесена концентрация в молях на литр, а на ось ординат — значения N с точностью до целого числа. Из приведенного рисунка видно, что в области разбавленного и умеренно разбавленного раствора существует прямая пропорциональность между концентрацией раствора и числом диффракционных пятен. Этот факт можно использовать для количественного определения различных веществ в растворе.

Величина тангенса угла, образованного прямой, дающей число пятен на диаграмме, с осью абсцисс, различна для разных электролитов.

Выразив концентрацию электролита в миллимолях на литр, мы нашли, что $\operatorname{tg}\alpha' = \frac{110}{50} = 2{,}2$ $(Pb(NO_3)_2$; $\operatorname{tg}\alpha'' = 0{,}92$ $(BaCl_2 \cdot 2H_2O)$ и $\operatorname{tg}\alpha''' = 0{,}37$ (KNO_3).

Азотнокислый калий дает почти в шесть раз меньше диффракционных пятен, чем азотнокислый свинец. (Данное сечение канала позволяет изучать диффузию электролита 1—1 валентности не ниже 0,02 молярности.) Определив положения диффракционных пятен по высоте столба жидкости по направлению диффузии, происходящей по каналу вверх, и вычислив по формуле (10) концентрацию электролита, мы на рис. 5 и 6 графически представили изменения градиента концентрации азотнокислого свинца и азотнокислого калия в зависимости от положения диффракционных пятен. На оси абцисс отложены положения диффракционных пятен в сантиметрах, на оси ординат нанесены градиенты концентрации электролита.

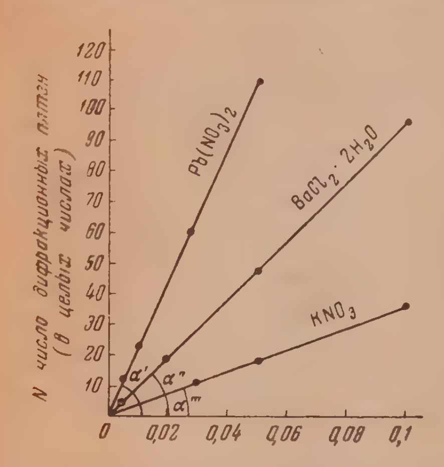


Рис. 4. Концентрация в молях на литр. Полная разность хода $N(\lambda)$ в зависимости от концентрации электролита

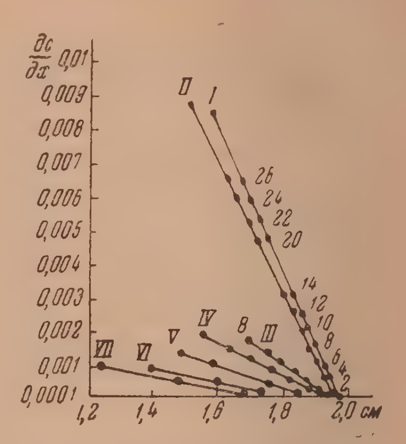


Рис. 5. Положение диффракционных пятен. Изменение градиента концентрации $Pb(NO_3)_2$ по высоте столба жидкости. *I* — 11 610 сек., *II* — 15 390 сек., *III* — 2610 сек., *IV* — 7150 сек., *V* — 14 370 сек., *VI* — 6510 сек., *VII* — 11 010 сек.

На кривых приведены номера пятен, начиная от плоскости смыкания двух кювет против направления диффузии.

Из приведенного рисунка видно, что как в случае азотнокислого калия, так и в случае азотнокислого свинца кривые, иллюстрирующие изменения $\frac{\partial c}{\partial x}$ от пятна к пятну, представляют собой прямые линии.

На рис. 5 прямые линии *I* и *II* относятся к диффузии $Pb(NO_3)_2$ из $5 \cdot 10^{-2}$ *M* раствора в воду, *III*, *IV* и *V* — к диффузии 10^{-2} *M* азотнокислого свинца, *VI* и *VII* — к диффузии $5 \cdot 10^{-3}$ *M* $Pb(NO_3)_2$ в воду.

На рис. 6 прямые линии *I* и *II* соответствуют диффузии 10^{-1} *M* KNO_3, а *III* и *IV* — диффузии $5 \cdot 10^{-2}$ *M* азотнокислого калия в воду. В общей форме зависимость величины градиента концентрации электролита 1—1 и 2—1 валентности, диффундирующего в воду, от положения диффракционных пятен по высоте столба жидкости выражается уравнением прямой:

$$y = x \operatorname{tg} \beta + b, \tag{13}$$

где $\operatorname{tg} \beta$ — тангенс угла, образованного прямой, показывающей изменение градиента концентрации от пятна к пятну, с осью абцисс; x — положение диффракционных пятен по высоте столба жидкости; y — градиент концентрации; b для азотнокислого свинца равно 0,0002, а для азотнокислого калия равно 0,0015—0,002.

Мы вычислили величину $\mathrm{tg}\,\beta$ для различных концентраций $Pb(NO_3)_2$ и KNO_3, диффундирующих в воду.

Результаты вычисления сведены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что для умеренно разбавленных растворов электролита величина тангенса угла в зависимости от времени меняется незначительно.

Для 0,05 *M* $Pb(NO_3)_2$ значение $\mathrm{tg}\,\beta$ понизилось примерно на 9% для промежутка времени между двумя моментами съемки, равного 3780 сек., а 0,1 *M* раствор азотнокислого калия дал весьма незначительное изменение $\mathrm{tg}\,\beta$ для Δt, равного 5280 сек.

Для разбавленных растворов величина тангенса угла со временем понижается значительно быстрее, нежели для более концентрированных растворов.

0,01 *M* раствор $Pb(NO_3)_2$ для Δt, равного 4540 сек., показал уменьшение величины тангенса угла на 23%, а для $\Delta t = 7220$ сек. значение $\mathrm{tg}\,\beta$ понизилось приблизительно на 27%.

0,005 *M* раствор азотнокислого свинца показал уменьшение величины тангенса угла на $\sim 20\%$ для Δt, равного 3900 сек., а для промежутка времени 8400 сек. понижение значения $\mathrm{tg}\,\beta$ составило около 23%.

0,05 *M* KNO_3 дал уменьшение величины $\mathrm{tg}\,\beta$ на 19% для промежутка времени 3360 сек.

В табл. 1 показано изменение значения $\mathrm{tg}\,\beta$ в зависимости от концентрации электролита. Например, для одного и того же промежутка времени величина тангенса угла 0,005 *M* раствора азотнокислого свинца почти в два раза меньше $\mathrm{tg}\,\beta$ в 0,01 *M* $Pb(NO_3)_2$ (для 2610 сек.).

Из данных табл. 1 видно, что величина тангенса угла для случая азотнокислого калия больше значения $\mathrm{tg}\,\beta$ для случая азотнокислого свинца. Учитывая изменение величины тангенса угла в зависимости от концентрации и продолжительности диффузии и определив положения диффракционных пятен для различных концентраций диффундирующего электролита, мы вычислили при помощи формулы (12) дифференциальные коэффициенты диффузии для азотнокислого свинца и азотнокислого калия.

Результаты вычисления сведены в табл. 2.

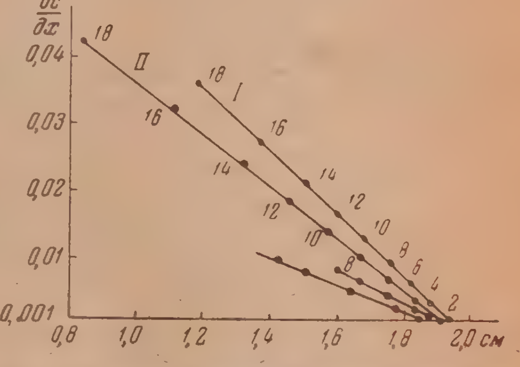


Рис. 6. Положение диффракционных пятен. Изменение градиента концентрации KNO_3 по высоте столба жидкости. *I* — 7320 сек. *II* — 12 600 сек., *III* — 4650 сек., *IV* — 8010 сек.

Сопоставление найденных значений коэффициента диффузии для свинца с вычисленными по формуле Онзагера—Фюоса показало, что наблюденные *D* не согласуются с теорией Онзагера — Фюоса, как и в случае хлористого бария и хлористого кальция [1].

Диффузия ионов в постороннем электролите

Для изучения диффузии ионов в постороннем электролите мы выбрали ион свинца, диффундирующий в растворе KNO_3 и нитрат-ион, диффундирующий в растворе KCl.

Для нахождения коэффициента диффузии Pb^{++} в нижнюю оптическую кювету поместили 0,1 *M* раствор азотнокислого калия, содержащий 0,01 *M* раствор азотнокислого свинца. В верхнюю кювету вводили 0,12 *M* KNO_3. Концентрация нитрат-иона одинакова как в нижней, так и в верхней кювете; имеется разница только в концентрации иона калия, составляющая 0,02 *M*. Такой избыток иона калия в верхней части канала не может повлиять на диффузию иона свинца, так как данная концентрация избытка $K^{\cdot}$ при данном сечении канала не дает диффракционной картины даже после длительного промежутка времени вследствие малого изменения показателя преломления.

Таблица 1

Изменение tgβ от времени диффузии и концентрации электролита

Электролит	Концентрация электролита в моль/л	Время от начала процесса до момента фотографирования в сек.	tg β
$Pb(NO_3)_2$	0,05	11610	0,02097
	0,05	15390	0,01913
	0,01	2610	0,00704
	0,01	7150	0,00540
	0,01	14370	0,00395
	0,005	2610	0,00343
	0,005	6510	0,00275
	0,005	11010	0,00230
KNO_3	0,1	7320	0,04757
	0,1	12600	0,04754
	0,05	4650	0,02947
	0,05	8010	0,02341

Для определения коэффициента диффузии NO_3^- стеклянную кювету наполняли 1 *M* раствором хлористого калия, содержащим 0,1 *M* KNO_3. В плексигласовую кювету помещали молярный раствор хлористого калия.

Таблица 2

Дифференциальные коэффициенты диффузии KNO_3 и $Pb(NO_3)_2$ при 25° С

$Pb(NO_3)_2$		KNO_3	
Концентрация в моль/л	$D\cdot10^5$ см/сек.	Концентрация в моль/л	$D\cdot10^5$ см²/сек.
0,00278	1,748		
0,00309	1,739		
0,00373	1,732		
0,00420	1,725		
0,00540	1,698		
0,00625	1,683		
0,00730	1,665		
0,00824	1,648		
0,0256	1,344	0,02840	1,815
0,03010	1,286	0,03033	1,807
0,03533	1,226	0,03742	1,786
0,03575	1,224	0,05010	1,746
0,03613	1,220	0,06045	1,672
0,03657	1,215	0,06995	1,622
0,03922	1,180	0,0800	1,586
0,0500	1,120	0,0910	1,547

Сняв дифракционные картины в момент времени t_1 и t_2, определив N и установив положения диффракционных пятен по высоте столба жидкости, мы вычислили градиент концентрации. На рис. 7 и 8 графически изображено изменение $\frac{dc}{dx}$ Pb^{++} и нитрата-иона в зависимости от положения диффракционных пятен. Приведенные кривые также представляют собой прямые линии, за исключением кривой *II* на рис. 7.

Повидимому, некоторое отклонение кривой II от прямой линии вызвано ошибкой опыта. Нумерация диффракционных пятен начинается от плоскости смыкания кювет против направления диффузии. В случае диффузии ионов в индиферентных электролитах мы также на основании проведенного эксперимента можем воспользоваться уравнением прямой, дающей зависимость $\frac{dc}{dx}$ от положения диффракционных пятен.

Значение b для иона свинца равно 0,0002, а для $NO_3^- = 0{,}002$. При диффузии ионов в постороннем электролите полная разность хода N значительно меньше, нежели в случае диффузии соответствующих солей в воду. Например, 0,01 M раствор азотнокислого свинца, диффундирующий

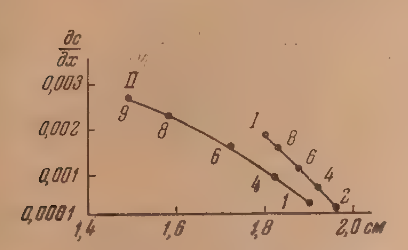


Рис. 7. Положение диффракционных пятен. Изменение градиента концентрации Pb^{++} в KNO_3 по высоте столба жидкости. I — 2660 сек., II — 6560 сек.

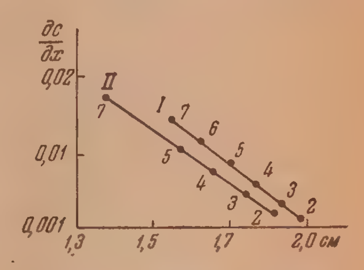


Рис. 8. Положение диффракционных пятен. Изменение градиента концентрации в NO_3 в KCl по высоте столба жидкости

в воду, дает N, равное 23 λ, а в случае диффузии 0,01 M Pb^{++} в растворе 0,1 M KNO_3 N равно 12—13 λ.

Для 0,1 M KNO_3, диффундирующего в воду, $N = 37$ λ, а для случая диффузии 0,1 M NO_3^- в растворе 1 M KCl $N = 15$ λ.

Значения тангенса угла для Pb^{++}, диффундирующего в растворе азотнокислого калия, таковы: I — 0,01141, II — 0,00652.

Величина $\operatorname{tg}\beta$ понизилась за Δt, равное 3900 сек., приблизительно на 43% от первоначального значения, т. е. в случае диффузии иона значение тангенса угла понижается со временем значительно быстрее, нежели при диффузии соответствующей соли в воду. (Ср. данные табл. 1 с величиной тангенса угла, приведенной на рис. 7—8.)

Для нитрат-иона $\operatorname{tg}\beta$ имеют следующие значения: I — 0,04377 и II — 0,0419. Уменьшение величины тангенса угла за промежуток времени, равный 3240 сек., составило только 5%.

Нами были также проведены опыты по изучению диффузии более разбавленных растворов, например 0,005 M Pb^{++} в 0,11 M KNO_3.

Учитывая распределение по высоте столба жидкости концентрации иона свинца, диффундирующего в растворе азотнокислого калия, и нитрат иона, диффундирующего в растворе хлористого калия, мы вычислим дифференциальные коэффициенты диффузии Pb^{++} и NO_3^-. Результаты вычисления приведены в табл. 3.

Табл. 3 иллюстрирует влияние постороннего электролита на величину коэффициента диффузии ионов.

В случае Pb^{++} мы наблюдаем понижение величины $D_{Pb^{++}}$ по сравнению со значением коэффициента диффузии иона свинца, диффундирующего в воду, вычисленным по полуэмпирическому уравнению [4], либо по формуле Нернста для бесконечно разбавленного раствора. ($D^{в}_{Pb^{++}} = 0{,}9 \cdot 10^{-5}$ см^2 / сек, символ «в» означает, что ион свинца диффундирует в воду). С увеличением концентрации Pb^{++} наблюдается некоторое уменьшение величины D.

Таблица 3

Дифференциальные коэффициенты диффузии Pb^{++} и NO_3^- в посторонних электролитах

Pb^{++} в KNO_3			NO_3^- в KCl		
Концентрация в моль/л	$D \cdot 10^5$ в см²/сек	$\frac{c_{KNO_3}}{c_{Pb^{++}}}$	Концентрация в моль/л	$D \cdot 10^5$ в см²/сек	$\frac{c_{KCl}}{c_{KNO_3}}$
0,00545	0,682	22,01	0,0554	2,20	18,05
0,00589	0,691	20,37	0,06015	2,17	16,63
0,00643	0,637	18,66	0,06845	2,12	14,61
0,00687	0,628	17,47	0,0804	2,06	12,44
0,00971	0,598	12,36			

Для нитрат-иона наблюдается незначительное увеличение коэффициента диффузии иона по сравнению с вычисленным значением $D^{B}_{NO_3^-} = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. С увеличением концентрации NO_3^- коэффициент диффузии последнего изменяется незначительно. Диффракционный микрометод позволяет производить определения коэффициентов диффузии электролитов в разбавленных растворах с точностью от 1 до 3%.

Выводы

1. Сконструирован диффракционный микродиффузиометр, дающий возможность изучать диффузию сильных электролитов в разбавленных и умеренно разбавленных растворах. На сконструированном приборе впервые изучена диффузия сильных электролитов 2—1 и 1—1 валентности в растворах конечной концентрации (0,003—0,1 *M*).

2. Предложен новый способ расчета коэффициентов диффузии, дающий возможность учитывать распределение диффундирующего вещества по высоте столба жидкости в любой момент времени.

3. Показано, что диффракционная картина раствора азотнокислого свинца резко отличается от диффракционной картины раствора азотнокислого калия. Установлено, что в области разбавленных и умеренно разбавленных растворов существует прямая пропорциональность между концентрацией раствора и числом диффракционных пятен. Этот факт можно использовать для количественного определения некоторых веществ в растворе.

4. Изучено изменение коэффициента диффузии азотнокислого свинца и азотнокислого калия в зависимости от концентрации раствора.

5. Впервые экспериментально определены коэффициенты диффузии Pb^{++} и нитрат-иона в посторонних электролитах, применяющихся в полярографическом методе.

Академия Наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
Москва

Поступила
8. XII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, 22, 871, 1948.
2. Harned a. Levy, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 2781, 1949.
3. D. Ilkovic, Col. Czechoslov. chem. Com., 6, 498, 1934.
4. Я. П. Гохштейн, Труды Комиссии по аналитической химии, т. II (V), 5, 1949.
5. И. В. Обреимов, О приложении френелевой диффракции света для физических и технических измерений, Изд-во АН СССР, 1945.
6. М. С. Хайкин, Журн. техн. физ., 19, 1370, 1949.

О КИНЕТИКЕ ОБРАТИМЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ОБЛАСТИ ВНУТРЕННЕЙ ДИФФУЗИИ

Г. К. Боресков и М. Г. Слинько

Скорость реакций на пористых катализаторах часто зависит от диффузии компонентов и продуктов в порах катализатора. При этом скорость реакции уменьшается по мере удаления от наружной поверхности. В области внутренней диффузии наблюдаемая скорость реакции и истинная связаны следующим соотношением, установленным С. Я. Пшежецким и Р. Н. Рубинштейном [1]:

$$W = S\sqrt{2\int\limits_{c_{1p}}^{c_{1п}} D_1\omega_0 dc_1}, \qquad (1)$$

здесь c_1 — концентрация одного из компонентов внутри зерна катализатора, меняющаяся по мере удаления от наружной поверхности; $c_{1п}$ — концентрация того же компонента у наружной поверхности зерна; c_{1p} — равновесная концентрация того же компонента в реакционной смеси при температуре реакции; S — наружная поверхность зерен катализатора в м^2/м^3; D_1 — эффективный коэффициент диффузии данного компонента внутрь зерна в м^2/сек; W — наблюдаемая скорость реакции, отнесенная к единице контактного объема, в г-моль/м^{3}сек; ω_0 — истинная скорость реакции, являющаяся функцией концентраций и меняющаяся по мере удаления от наружной поверхности в г-молях/м^{3}сек.

Для необратимых реакций при помощи состношения (1) легко установить форму кинетического уравнения и величину энергии активации в области внутренней диффузии, если известна истинная кинетика реакций.

Значительно сложнее обстоит дело для обратимых реакций. В этом случае истинная скорость реакции может быть представлена в виде (2)

$$\omega_0 = k_1 f_1(c_i) - k_2 f_2(c_i), \qquad (2)$$

где k_1 — константа скорости прямой реакции; k_2 — константа скорости обратной реакции; k_1 и k_2 связаны соотношением (3):

$$k_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{f_2(c_i)}{f_1(c_i)}, \qquad (3)$$

k_p — константа равновесия.

Выражение (3) должно быть написано в соответствии с молярностью [2] (число молекул, реагирующих при превращении одного активного комплекса) реакции.

Подставляя в (2), получим

$$\omega_0 = k_2\{k_p f_1(c_i) - f_2(c_i)\}. \qquad (4)$$

Выражение (1) при постоянном D_1 преобразовывается в (5)

$$W = S\sqrt{2k_2D_1}\sqrt{\int\limits_{c_{1р}}^{c_{1п}} \{k_р f_1(c_i) - f_2(c_i)\}\, dc_1}. \tag{5}$$

Обозначим

$$\int \{k_р f_1(c_i) - f_2(c_i)\} = \varphi(c_i). \tag{6}$$

Тогда

$$W = S\sqrt{2k_2D_1\{\varphi(c_{1п}) - \varphi(c_{1р})\}}. \tag{7}$$

Из выражения (7) следует, что наблюдаемая скорость обратимой реакции в области внутренней диффузии не может быть представлена в общем виде как разность скоростей прямой и обратной реакции.

В частном случае, когда скорость как прямой, так и обратной реакции пропорциональны каждая концентрации только одного компонента, а остальные находятся в столь большом избытке, что изменением их концентраций можно пренебречь, выражение для истинной скорости реакции (4) может быть представлено в виде (8):

$$\omega_0 = k_2\{k_р A c_1 - B c_2\}, \tag{8}$$

где A и B — множители, определяющие зависимость скоростей прямой и обратной реакции от концентрации остальных компонентов, мало изменяющихся во время реакции и принимаемые в дальнейшем постоянными. В этом случае c_1 и c_2 связаны соотношением (9)

$$D_1\frac{dc_1}{dx} + D_2\frac{dc_2}{dx} = 0; \tag{9}$$

откуда

$$c_2 = c_{2п} + \frac{D_1}{D_2}(c_{1п} - c_1) = c_{2п} + \beta(c_{1п} - c_1),$$

где $\beta = \frac{D_1}{D_2}$, $c_{2п}$ — концентрация c_2 на поверхности гранул:

$$W = S\sqrt{2k_2D_1}\sqrt{\int\limits_{c_{1р}}^{c_{1п}} \{k_р A c_1 - B(c_{2п} + \beta(c_{1п} - c_1)\, dc_1} =$$

$$= S\sqrt{2k_2D_1(Ak_р + B\beta)}\sqrt{\int\limits_{c_{1р}}^{c_{1п}} \left\{c_1 - \frac{Bc_{2п} + \beta Bc_{1п}}{Ak_р + B\beta}\right\} dc_1}. \tag{10}$$

Из выражения

$$k_р = \frac{Bc_{2р}}{Ac_{1р}} = \frac{B[c_{2п} + \beta(c_{1п} - c_{1р})]}{Ac_{1р}},$$

следует, что

$$\frac{Bc_{2п} + \beta Bc_{1п}}{Ak_р + B\beta} = c_{1р}. \tag{11}$$

Подставляя (11) в (10), получим

$$W = S\sqrt{2k_2D_1(Ak_р + B\beta)}\sqrt{\int_{c_{1р}}^{c_{1п}}(c_1 - c_{1р})\,dc_1} =$$

$$= S\sqrt{k_2D_1(Ak_р + B\beta)}\,(c_{1п} - c_{1р}) = S\sqrt{\frac{k_2D_1}{Ak_р + B\beta}}\,[Ak_рc_{1п} - Bc_{2п}]. \qquad (12)$$

Сравнивая (12) с (8), формально можно считать, что в приведенном частном случае наблюдаемая скорость может быть представлена как разность между скоростью прямой и обратной реакции, но наблюдаемая «константа» скорости:

$$k_{набл} = S\sqrt{\frac{k_2D_1}{Ak_р + B\beta}} \qquad (13)$$

будет зависеть от состава газа (A, B, β). Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от температуры не подчиняется закону Аррениуса, и понятие наблюдаемой энергии активации для обратимой реакции в области внутренней диффузии теряет смысл.

Оптимальная температура

Одним из важнейших практических применений кинетики обратимых экзотермических реакций является расчет оптимальных температур, обеспечивающих при прочих равных условиях максимальную величину скорости реакции. Значения оптимальных температур в кинетической области определяются из общего условия нахождения экстремума

$$\left(\frac{d\omega_0}{dT}\right)_{c_п} = 0, \qquad (14)$$

приводящего к соотношению [3] (15):

$$T_{опт} = T_{равн} - \frac{\frac{R}{MQ}T_р^2\ln\frac{E_1 + MQ}{E_1}}{1 + \frac{R}{MQ}T_р\ln\frac{E_1 + MQ}{E_1}}. \qquad (15)$$

$T_{опт}$ — оптимальная температура; $T_{равн}$ — равновесная температура для данной степени превращения; E — энергия активации прямой реакции; R — газовая постоянная; M — молярность реакции; Q — тепловой эффект реакции.

Для диффузионной области это уравнение не справедливо. В этом случае оптимальная температура определяется из условия:

$$\frac{dW}{dT} = S\sqrt{2D_1}\,\frac{\int_{c_{1р}}^{c_{1п}}\frac{d\omega_0}{dT}\,dc_1}{2\int_{c_{1р}}^{c_{1п}}\omega_0\,dc_1} = 0;$$

откуда

$$\int_{c_{1р}}^{c_{1п}} \frac{d\omega_0}{dT} dc_1 = 0; \qquad (16)$$

$$\frac{d\omega_0}{dT} = \frac{E_1 k_1 f_1(c_i) - (E_1 + MQ) f_2(c_i)}{RT^2};$$

$$\int_{c_{1р}}^{c_{1п}} \left\{ \frac{E_1}{E_1 + MQ} k_r f_1(c_i) - f_2(c_i) \right\} dc_1 = 0. \qquad (17)$$

В отличии от кинетической области значения оптимальных температур в области внутренней диффузии зависят от вида кинетического уравнения. Из условия (16) следует, что $\frac{d\omega_0}{dT}$ обращается в нуль в промежутке интегрирования при значениях c, меньших $c_{1п}$ и бо́льших чем $c_{1р}$. Таким образом оптимальные температуры для внутренней диффузионной области определяются из соотношения:

$$\left(\frac{d\omega}{dT}\right)_c = 0, \qquad (18)$$

где $c_р < c < c_п$.

Сравнивая с (14) и принимая во внимание, что температура, при которой $\left(\frac{d\omega}{dT}\right)_c = 0$, будет тем ниже, чем выше степень превращения и соответственно меньше концентрация реагирующего вещества, приходим к выводу, что оптимальные температуры во внутренней диффузионной области всегда ниже оптимальных температур в кинетической области.

В качестве примера приведены значения оптимальных температур для процесса окисления сернистого газа на ванадиевом катализаторе во внутренней и кинетической областях для начального состава газовой смеси 7% SO_2, 11% O_2, 82% N_2.

Степень превращения		0,7	0,5
Оптимальные температуры в	кинетической области	572°	636°
	области внутренней диффузии	552°	600°

Выводы

1. Наблюдаемая скорость экзотермической обратимой реакции в области внутренней диффузии не может быть выражена в общем виде как разность скоростей прямой и обратной реакции. Понятия наблюдаемой энергии активации прямой и обратной реакции для области внутренней диффузии не имеют смысла.

2. Оптимальные температуры для обратимых реакций в области внутренней диффузии зависят от вида кинетического уравнения и ниже их значений для кинетической области.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
9. XII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Пшежецкий, Р. Н. Рубинштейн, Журн. физ. химии, 20, 1127, 1946.
2. Г. К. Боресков, Журн. физ. химии, 18, 87, 1944.
3. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, Журн. прикл. химии, 9—10, 377, 1944.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ЭНТРОПИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

К. Б. Яцимирский и А. А. Асташева

Вопрос об изменении энтропии при реакциях комплексообразования в водных растворах в литературе почти не освещается. На основании анализа общих закономерностей, определяющих величину энтропии иона в растворе, мы пришли к выводу о том, что при однотипных реакциях комплексообразования в водных растворах энтропия изменяется на одну и ту же величину [1]. С целью проверки и дальнейшего развития этого положения мы рассмотрим здесь изменение энтропии при реакциях образования комплексных галогенидов и цианидов, протекающих по следующей схеме:

$$M^{2+}_{aq} + nX^{-}_{aq} = [MX_n]^{2-n}_{aq}. \quad (1)$$

Энтропию комплексных ионов данного типа никто не измерял, отсутствуют также данные для ее расчета по величине теплоемкости. Изменение же энтальпии и термодинамического потенциала (свободной энергии) при рассматриваемых реакциях изучалось многими авторами. Сводка наиболее достоверных данных для этих процессов приводится в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические характеристики реакций образования комплексных галогенидов в водных растворах

Комплексные ионы и молекулы	ΔH	ΔZ	ΔS
$HgCl_4^{2-}$	—13,5 [3]	—20,3 [4]	23
$HgCl_3^{-}$	—13,0 [3]	—19,0 [4]	20
$HgCl_2$	—12,3 [2]	—17,4 [4]	17
$CdCl_2$	+ 1,6 [5]	— 3,5 [6]	17
$HgBr_4^{2-}$	—28,7 [3]	—28,6 [7]	0
$HgBr_3^{-}$	—26,5 [3]	—26,8 [7]	2
$HgBr_2$	—22,5 [2]	—23,6 [7]	4
$CdBr_2$	< 0	— 4 [6]	—
HgJ_4^{2-}	—43,5 [3]	—41,3 [8]	— 7
$Hg(CN)_4^{2-}$	—59,5 [2]	—56,3 [8]	—10
$Zn(CN)_4^{2-}$	—24,7 [2]	—22,7 [8]	— 7

При образовании комплексных хлоридов энтропия несколько увеличивается, образование комплексных бромидов сопровождается очень малым изменением энтропии, аналогичный же процесс для наиболее прочных комплексных иодидов и цианидов характеризуется уже уменьшением энтропии.

Две приведенные однотипные реакции (образования MCl_2 и $M(CN)_4^{2-}$) в соответствии с высказанным ранее нами правилом сопровождаются примерно одним и тем же изменением энтропии.

Используя данные, приведенные в табл. 1, мы вычислили энтропии ряда комплексных ионов и молекул. Сводка вычисленных нами значений приводится в табл. 2. При расчете этих данных мы пользовались значения-

ми энтропии для простых ионов, приведенных в сводке Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского [2].

Таблица 2

Энтропия комплексных галогенидов в водных растворах

Комплексные ионы и молекулы	Энтропия	Комплексные ионы и молекулы	Энтропия
$HgCl_4^{2-}$	70	$HgCl_3^-$	54
$HgBr_4^{2-}$	72	$HgBr_3^-$	53
$Hg(CN)_4^{2-}$	83	$HgCl_2$	38
HgJ_4^{2-}	87	$HgBr_2$	37
$Zn(CN)_4^{2-}$	67	$CdCl_2$	29
CdJ_4^{2-}	77		

Приведенные данные показывают, что энтропия однотипных комплексных частиц в водных растворах изменяется в сравнительно небольших пределах. Так, энтропия ионов типа MX_4^{2-} изменяется в пределах от 67 до 87 кал/град., в случае же частиц типа MX_3^- и MX_2 амплитуда колебаний еще меньше.

Формулированное нами правило постоянства изменения энтропии при однотипных реакциях комплексообразования позволяет оценивать по величине изменения термодинамического потенциала (ΔZ) тепловой эффект, и проверить, таким образом, имеющиеся в литературе данные.

Приведем несколько примеров.

Константу неустойчивости для молекул $CdCl_2$ определяли Рилей с сотрудниками [6] и ряд других авторов [9], получавших довольно близкие значения. В частности, по данным Рилея здесь изменение термодинамического потенциала составляет — 3,5 ккал. Если принять, что в этом случае изменение энтропии будет таким же, как и при образовании молекулы $HgCl_2$, то тепловой эффект реакции образования $CdCl_2$ в водном растворе будет равен + 1,6 ккал. Примерно это же значение получили экспериментально Робинсон и Валлас [5].

Вызывают, однако, сомнение появившиеся значительно позже данные американского автора Кинга [10], оценившего тепловые эффекты реакций образования кадмийхлоридных комплексов на основании измерения констант неустойчивости при различных температурах и использования уравнения вант-Гоффа. Для молекулы $CdCl_2$ он получил $\Delta H = -1{,}10$ ккал. Это значение отличается от экспериментальных данных [5] не только по величине, но и по знаку.

Константу неустойчивости комплексного иона $[PbJ_4]^{2-}$ определяли многие авторы. Значение, близкое к полученному И. М. Коренманом [11], получили Н. И. Малюгина, М. К. Щенникова, И. А. Коршунов [12], а также И. А. Коршунов и В. А. Осипова [13]. Последние авторы нашли константу неустойчивости для PbJ_4^{2-} $6{,}30 \cdot 10^{-7}$. Отсюда для PbJ_4^{2-} $\Delta Z = -8{,}5$ ккал. Если принять, что при образовании этого комплекса энтропия изменяется так же, как и при образовании HgJ_4^{2-}, то тепловой эффект образования PbJ_4^{2-} в разбавленном водном растворе должен составлять примерно 11 ккал. В связи с этим значение $Q = 59$ ккал, полученное И. А. Коршуновым и В. А. Осиповой [13], на основании использования уравнения вант-Гоффа представляется нам маловероятным.

Для проверки этого противоречия, а также для дальнейшей проверки правила постоянства изменения энтропии при однотипных реакциях комплексообразования мы поставили опыты по измерению теплот образования свинцовоиодидных и кадмийиодидных комплексов в растворе.

Экспериментальная часть

Для определения теплот смешения растворов $Cd(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$ с растворами KJ мы использовали описанный нами ранее калориметр [14], состоящий из сосуда Дьюара, в который наливался всегда один и тот же

объем (500 мл) раствора иодистого калия и помещались измерительные приборы и мешалка. Навеска исследуемой соли помещалась в стеклянную трубку с выдутым на конце тонкостенным шариком. Чистота солей контролировалась количественным определением содержания металла. Затем в эту же ампулу наливалась дестиллированная вода до полного растворения соли. При этом учитывался вес прибавленной воды и полученное разведение. Предварительными опытами было установлено, что различия в теплотах разведения здесь находились за пределами величины ошибки измерения в нашем калориметре.

В связи с тем, что главный период был коротким, поправка на радиацию находилась графически.

Для получения достоверных данных определялись теплоты смешения растворов нитрата кадмия с растворами иодистого калия различной концентрации. Сводка полученных данных приводится в табл. 3.

Теплота смешения растворов нитрата свинца с раствором иодистого калия определена только для одной концентрации KJ (3 *M*), так как при более низких концентрациях растворимость PbJ_2 оказывается небольшой. Полученные данные приводятся в той же табл. 3.

Таблица 3

Теплоты смешения растворов $Cd(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$ с растворами KJ различной концентрации

Соединение	Навеска	Разведение раствора в ампуле	Изменение температуры в °С	Поправка на радиацию	Теплоемкость калориметра	Концентрация растворов	Теплота смешения в ккал	Средняя величина теплоты смешения в ккал
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	2,5167	14,9	0,1583	0,0010	538,9	1 *M*	10,46	10,50
	2,3485	12,8	0,1496	0,0016	537,2		10,55	
	1,3656	23,9	0,0793	0,0008	546,8	0,75 *M*	9,79	9,65
	1,0082	36,9	0,0569	0,0012	545,9		9,50	
	1,5003	20,4	0,0823	0,0008	555,2	0,5 *M*	9,38	9,45
	1,6179	19,8	0,0884	0,0006	554,7		9,35	
	2,2583	14,0	0,1268	0,0010	555,1		9,62	
	1,4360	20,4	0,0683	0,0012	564,4	0,2 *M*	8,28	8,25
	1,3945	21,5	0,0664	0,0006	562,6		8,25	
	2,1425	15,6	0,1009	0,0006	566,2		8,22	
$Pb(NO_3)_2$	1,3045	64,5	0,1320	0,0014	476,3	3 *M*	15,86	15,63
	1,9425	35,4	0,1897	0,0008	476,4		15,40	

Обсуждение результатов

Известно, что в водном растворе кадмий образует ряд комплексных соединений с иодидом, а именно CdJ^+, CdJ_2, CdJ_3^-, CdJ_4^{2-} [6, 9]. Концентрация перечисленных форм в растворе определяется концентрацией иодида, с увеличением концентрации иодида преобладают формы с наибольшим числом присоединенных аддендов. Повидимому, комплексов с координационным числом больше четырех в растворе не образуется, и теплота смешения в данном случае асимптотически приближается к теплоте образования CdJ_4^{2-}. Учитывая то, что в молярном растворе концентрация этой формы превышает 90% [6, 9], и экстраполируя полученные нами значения теплот смешения, мы оценили тепловой эффект реакции:

$$Cd^{2+}_{aq} + 4J^{-}_{aq} = CdJ^{2-}_{4aq}, \qquad (2)$$

в 10,8 ккал (10,8 ± 0,5).

Свободная энергия этого процесса по данным Рилея и сотрудников [6] составляет 8,4 ккал. Сходные значения были получены другими авторами [8, 9, 15].

Отсюда следует, что изменение энтропии при этом процессе составляет примерно — 8 кал/град., а энтропия иона CdJ_4^{2-} — 77 кал/град.

Эти цифры говорят о том, что правило постоянства изменения энтропии при однотипных реакциях комплексообразования в этом случае соблюдается, так как аналогичным изменением энтропии сопровождается образование комплексного иона HgJ_4^{2-}.

Число выполненных нами измерений недостаточно для того, чтобы вычислить константу неустойчивости комплексного иона CdJ_4^{2-} из калориметрических данных. Тем не менее наши данные могут быть использованы с целью проверки имеющихся в литературе значений. Для константы равновесия реакции

$$CdJ_4^{2-} \rightleftarrows CdJ_3^- + J^- \quad (3)$$

Рилей и сотрудники [6] приводят значение 0,07, а Леден [9] значение 0,03.

Теплоты смешения растворов $Cd(NO_3)_2$ с растворами KJ могут быть вычислены по формуле:

$$Q = \frac{c}{K+c} Q_4 + \frac{K}{K+c} Q_3, \quad (4)$$

где K — константа равновесия реакции (3), c — концентрация иодида, Q_3 и Q_4 — теплота образования, соответственно, комплексов CdJ_3^- и CdJ_4^{2-}.

Если принять для K значение Рилея [6], то значение Q_3, т. е. тепловой эффект реакции:

$$Cd^{2+}_{aq} + 3J^-_{aq} = CdJ^-_{3aq} \quad (5)$$

оказывается равным 5 ккал, и полученные нами данные удовлетворительно согласуются с вычисленными по формуле (1). Если же принять значение константы, найденное Леденом [9], то тепловой эффект реакции (5) оказывается отрицательным, полученные цифры не согласуются с уравнением (1). Робинсон и Валлас [5] показали, что теплота реакции:

$$Cd^{2+}_{aq} + 2J^-_{aq} = CdJ_{2aq} \quad (6)$$

положительна. В связи с этим и отрицательное значение теплового эффекта реакции (5) представляется невероятным. Следовательно, для реакции (3) из двух констант равновесия, имеющихся в литературе, мы должны выбрать значение Рилея.

Тепловой эффект реакции

$$Pb^{2+}_{aq} + 4J^-_{aq} = PbJ_4^{2-} \quad (7)$$

мы оценили выше в 11 ккал. По И. А. Коршунову и В. А. Осиповой [13] тепловой эффект этой реакции составляет 59 ккал. Полученное нами опытное значение (15,6 ккал) показывает, что приведенное И. А. Коршуновым значение теплового эффекта явно не соответствует действительности. Значение 15,6 ккал отличается несколько и от оцененного нами на основании теоретических соображений (11 ккал). Подобного рода расхождение объясняется, повидимому, тем, что теплота смешения измерялась в весьма концентрированном растворе KJ, расчет же наш относится к растворам

разбавленным. Кроме того, при таких высоких концентрациях KJ не исключена возможность появления свинцовоиодидных комплексов с более высокими координационными числами.

Выводы

1. Вычислено изменение энтропии при образовании некоторых галогенидных и цианидных комплексов, а также стандартные энтропии для одиннадцати комплексных ионов и молекул в водном растворе (табл. 1 и 2).

2. Определены теплоты смешения растворов $Cd(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$ с растворами KJ. На основании опытных данных вычислены тепловые эффекты образования в водных растворах ионов CdJ_4^{2-}, PbJ_4^{2-} и CdJ_3^- и изменение энтропии при образовании этих ионов.

3. Показано, что имеющиеся в литературе [10, 13] данные для теплот образования $CdCl_2$ и PbJ_4^{2-} в водных растворах нуждаются в исправлениях.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
12. XII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский, Изв. Сектора платины, 25, 5, 1950.
2. Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинский, Термические константы неорганических веществ, М.— Л., 1949.
3. M. Berthelot, Thermochimie, 1897.
4. A. Johnson, J. Quarfort, L. G. Sillen, Chem. Abstr., 42, 2161, 1948.
5. A. Robinson, W. Wallace, Chem. Rev., 30, 195, 1942.
6. H. L. Riley, V. Gallatent, Journ. Chem. Soc., 2029, 1931; 43, 514, 1932.
7. F. O. Bethge, J. Jonevall-Westöö, L. G. Sillen, Chem. Abstr., 4545, 1949.
8. W. Latimer, Oxydation potentials, N. Y., 1938.
9. J. Leden. Zs. phys. Chem., A, 188, 160, 1941.
10. E. L. King, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 319, 1949.
11. И. М. Коренман, Журн. общ. химии, 16, 157, 1946.
12. Н. И. Малюгина, М. К. Щенникова, И. А. Коршунов, Журн. общ. химии, 16, 1573, 1946.
13. И. А. Коршунов, В. А. Осипова, Журн. общ. химии, 19, 1816, 1949.
14. К. Б. Яцимирский и А. А. Асташева, Журн. общ. химии, 20, 2139, 1950.
15. А. Г. Стромберг, И. Е. Быков, Журн. общ. химии, 19, 245, 1949.

ПАРАХОР И СТРУКТУРА ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ*

М. Г. Воронков

Одним из путей, позволяющих в известной степени содействовать дальнейшему развитию теории химического строения А. М. Бутлерова, развитой В. В. Марковниковым в свете представлений о взаимном влиянии атомов в молекулах, является изучение конститутивных особенностей так называемых аддитивных молекулярных свойств (парахор, рефракция и т. д.). Детальное исследование этих свойств и характера их изменения в различных гомологических и структурных рядах ** органических соединений способствует расширению наших представлений о внутренней структуре молекулы и взаимоотношении ее частей.

В ряде появившихся за последнее время работ Б. А. Арбузова, В. С. Виноградовой и других [3, 4, 1] показана возможность применения парахора как метода установления таких деталей строения молекул органических веществ, которые если и могут быть установлены другими физическими методами, то со значительными экспериментальными трудностями.

В настоящем сообщении будет продолжено предпринятое нами ранее [1] рассмотрение парахоров ряда классов органических соединений в связи с их молекулярной структурой, также ставящее своей целью выведение новых и более точных значений групповых парахоров. Здесь мы остановимся на указании пути точного (в пределах ошибки измерений) вычисления молекулярных парахоров циклических углеводородов методом групповых значений и на зависимости этих парахоров от структуры. Групповые парахоры, выведенные Гиблингом [5, 6] и Фогелем [7], не дают возможности точного вычисления парахоров циклических углеводородов, так как они основаны на совершенно недостаточном для этой цели числе экспериментальных данных, часть из которых является притом мало надежной. Поэтому парахоры вычисленные по данным этих авторов, не дают возможности уверенно судить о положении заместителей в циклических углеводородах и о величине и взаимоположении циклов в их молекулах. В особенности это относится к установлению структуры полициклических углеводородов, как, например, терпены, вычисление парахоров которых в литературе вообще не обсуждалось.

Гиблинг [5, 6] при вычислении парахоров циклических углеводородов исходит из абстрактных идеальных стандартных групповых значений, выведенных из предположения об отсутствии взаимодействия присоединенных атомов. При этом он вводит кольцевые поправки, составленные из положительной поправки на замыкание цикла и отрицательной — на взаимодействие не связанных между собою атомов, входящих в цикл. Кроме того, им применяются поправки на взаимодействие боковых цепей с кольцом и между собой.

Применение идеальных значений групповых парахоров не только значительно усложняет систему вычислений, но и, как показано на примере предыдущего [1] и данного сообщений, лишено реального физического смысла. Так, например, при вычислении парахоров циклических сое-

---

* Сообщение I, см. [1].

** О понятии «структурный ряд» см. [2].

динений при помощи выведенных Гиблингом идеальных групповых значений суммарные кольцевые поправки ни в коей мере не соответствуют действительному изменению молекулярного объема при циклообразовании и отличаются не только по абсолютной величине, но и по знаку от инкрементов, применяемых при пользовании атомными парахорами или парахорами связей. Поэтому мы считаем целесообразным пользоваться стандартными групповыми значениями, уже включающими в себя изменение парахора группы за счет взаимного влияния связанных с этой группой атомов. Этот вывод напрашивается сам собой, так как изменение парахора при образовании цикла (C_n) определяется разностью стандартных значений парахоров при переходе n-циклана в n-алкан за счет разрыва цикла при присоединении двух атомов водорода:

$$C_n = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> (CH_2)_{n-2} + 2H - CH_3(CH_2)_{n-2}CH_3.$$

Выведенные таким путем инкременты циклов из экспериментально найденных парахоров незамещенных циклических углеводородов (n-цикланов и n-цикленов) с 5—8 атомами углерода, а также на основании парахоров замещенных цикланов, полицикланов и гетероциклических соединений, содержащих трех- и четырехчленные циклы, будут иметь следующие значения:

n	3	4	5	6	7
C_n	$12,6 \pm 0,1$	$9,4 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,05$	$2,4 \pm 0,05$	$-0,5 \pm 0,1$

n	8	15
C_n	$-4,0 \pm 0,7$	$-16,5 \pm 1,5$

Величины этих инкрементов для 3—6-членных циклов в общем более или менее совпадают с кольцевыми поправками, выведенными из инкрементов циклов, приведенных Фогелем [7] (максимальное расхождение — 0,2), и из поправок, предложенных Гиблингом [6] (максимальное расхождение 0,9). Однако следует отметить, что кольцевые поправки Гиблинга [6], вычисленные им для цикланов C_nH_{2n} из эмпирического уравнения: $26,1 - 7,63\,n - 0,35\,n^2 - 0,016n^3$, являются совершенно не пригодными для соединений с 15—17-членными циклами, парахоры которых приведены в работах Ружичка [8] и В. С. Виноградовой [4]. Так, например, парахор метилциклопентадекана, вычисленный по Гиблингу (609,1), отличается от экспериментально найденного (621,7) на 2%.

Вопреки указаниям Гиблинга [6], величина кольцевой поправки остается одной и той же как для насыщенных, так и для мононепредельных циклических углеводородов. При вхождении в пяти- или шестичленный цикл двух сопряженных двойных связей величина кольцевой поправки уменьшается вдвое (+2,8 и, соответственно, +1,2). Если же две двойных связи в шестичленном цикле не сопряжены, то кольцевая поправка остается неизменной. Наконец, при вхождении в шестичленный цикл трех двойных связей, т. е. при образовании ароматического ядра, кольцевая поправка становится равной нулю.

В табл. 1 приведены парахоры незамещенных моноциклических углеводородов в сравнении с вычисленными, исходя из вышеприведенных циклических поправок, обозначенных римскими цифрами, соответствующими величине цикла, и стандартных значений групповых парахоров, выведенных Гиблингом [9] для алифатических углеводородов.

Как видно из данных табл. 1, парахоры незамещенных предельных и непредельных циклических углеводородов прекрасно совпадают с вычисленными по методу групповых значений вышеуказанным путем (среднее расхождение $\pm 0,1\%$).

Таблица 1

Парахоры н-цикланов и н-цикленов сравнительно с вычисленными *

Циклан	С.З.	П.Р.	P вычислено	P найдено	Расхожд. в %	Поправки
Циклопентан [10] . . .	204,6	0,4	205,0	205,0	±0,0	+5,6 : V
Циклопентен [11] . . .	193,6	0,3	193,9	193,9	±0,0	+5,6 : V
Циклогексан [10] . . .	241,2	0,6	241,8	241,8	±0,0	+2,4 : VI
Циклогексен [10] . . .	230,2	0,5	230,7	230,6	—0,0	+2,4 : VI
Циклогексадиен-1,3 [12]	218,0	0,5	218,5	218,4	—0,0	+1,2 : VI, 2F
Циклогептан [10] . . .	278,1	0,8	278,9	278,9	±0,0	—0,5 : VII
Циклогептен [10] . . .	267,1	0,7	267,8	268,0	+0,1	—0,5 : VII
Циклооктан [13],17° . .	314,4	0,9	315,3	316,2	+0,3	—4,0 : VIII
Циклооктен [14],13,5° .	303,4	0,9	304,3	303,5	—0,3	—4,0 : VIII

Среднее расхождение ± 0,1

* Приводимые в таблицах найденные значения парахоров циклических углеводородов с температурой кипения выше 100° вычислены нами из наиболее надежных литературных данных d_4^{20} и γ^{20} по формуле $P = \frac{M}{D}\gamma^{1/4}$. Если парахор вычислен из данных $d_4{}^t$ и γ^t для другой температуры t, на это имеется указание. Парахоры углеводородов с температурой кипения ниже 100° вычислены по формуле $P = \frac{M}{D-d}\gamma^{1/4}$, причем значения d вычислены из соотношения $\lg\left(\frac{d}{d_b}\right) = 5\left(\frac{T}{T_b} - 1\right)$, где $d_b = 0{,}0122\,\frac{M}{T_b}$.

Значения найденных парахоров, обозначенные звездочкой, заимствованы из литературы без проверки, благодаря недоступности экспериментальных данных.

При рассмотрении парахоров замещенных циклических углеводородов оказывается, что вхождение одного заместителя в циклы, содержащие до шести членов, увеличивает кольцевую поправку на +1,2. В случае же замещенных углеводородов, содержащих в цикле семь и более атомов углерода, кольцевая поправка остается неизменной. Это иллюстрируется табл. 2, в которой показано прекрасное совпадение парахоров монозамещенных циклических углеводородов с вычисленными при принятии поправки +1,2 на боковую цепь, для углеводородов, содержащих шесть и меньше атомов углерода в цикле. Среднее расхождение составляет ± 0,1%. При вычислении парахоров циклических углеводородов с длинной боковой цепью нами вводились поправки на взаимодействие этой цепи с кольцом. Величина этих поправок, повидимому, может быть принята равной половине поправки на взаимодействие соответствующей цепи с ароматическим ядром [1], однако недостаточность экспериментальных данных не дает пока возможности окончательно уточнить этот вопрос.

Вычисляя парахоры циклических соединений, содержащих два и более заместителей, Гиблинг [5] вводил поправки на их взаимное расположение, а именно о-(1,2), — 2,7; м-(1,3), — 1,7 и п-(1,4), — 2,2. Следует отметить, что эти значения поправок совершенно непригодны. Особенно вызывает удивление, что п-поправка по абсолютной величине превышает м-поправку, хотя из стерических соображений следовало бы ожидать обратного.

Величины поправок на положение заместителей в цикле, вычисленные нами из точнейших данных для парахоров ароматических углеводородов

[18] и из наших данных для гетероциклических соединений, следует принять следующими:

о-(1,2)	м-(1,3)	п-(1,4)
—3,5	—1,3	—1,2

Вероятная максимальная ошибка в определении этих поправок составляет ±0,2.

Прекрасное совпадение парахоров полизамещенных циклических углеводородов с вычисленными, с применением этих поправок, иллюстрируется табл. 3, 4 и 5.

Таблица 2

Парахоры монозамещенных циклических углеводородов в сравнении с вычисленными

Циклан	С.З.	П.Р.	P вычисл.	P найдено	Расхожд. в %	Поправки *
Этилциклобутан [15]	247,2	0,6	247,8	248,5	+0,3	+10,6 : IV¹
Изопропилиденциклобутан [16]	273,8	0,7	274,5	273,9	—0,2	+10,6 : IV¹
Метилциклопентан [10, 15]	243,4	0,6	244,0	243,9	—0,0	+6,8 : V¹
Метилциклопентен [14] 13,5°	232,4	0,5	232,9	234,0	—0,4	+6,8 : V¹
3-Метилциклопентен [10]	232,4	0,5	232,9	232,6	—0,1	+6,8 : V¹
Диметилфульвен [16]	285,0	0,8	285,8	285,7	—0,0	+4,0 : V¹, 2F
Метилциклогексан [10]	280,0	0,8	280,8	280,9	+0,0	+3,6 : VI¹
Метиленциклогексан [16]	269,0	0,7	269,7	270,4	+0,2	+3,6 : VI¹
Изопропилциклогексан [15]	356,6	1,2	357,8	356,9	—0,2	+2,6 : VI¹; n = 2
Октилциклогексан [17]	555,4	3,1	558,5	558,9	+0,1	+1,0 : VI¹; n = 8
Октадецилциклогексан [17]	953,4	9,6	963,0	967,5	+0,4	+0,4 : VI¹; n = 18
1-Метилциклогексен [10]	269,0	0,7	269,7	269,4	—0,1	+3,6 : VI¹
3-Метилциклогексен [14], 13,5°	269,0	0,7	269,7	270,0	+0,1	+3,6 : VI¹
Метилциклогептан [14], 13,5°	315,8	1,0	316,7	316,8	+0,0	—0,5 : VII
1-Метилциклогептен [14], 13,5°	304,8	0,9	305,7	305,4	—0,1	—0,5 : VII
Метилциклооктан [14], 13,5°	352,0	1,2	353,2	353*	—0,1	—4,0 : VIII
1-Метилциклооктен [14], 13,5°	339,6	1,1	340,7	340,5	—0,1	—4,0 : VIII
Метилциклопентадекан [8]	618,1	3,9	622,0	621,7	—0,0	—16,5 : XV

Среднее расхождение ± 0,1

* Римская цифра с индексом указывает величину цикла и число заместителей, на которые вводится поправка.

При рассмотрении парахоров циклических соединений нами найдены следующие закономерности, которые необходимо учитывать при вычислении парахоров циклических углеводородов:

1. Вхождение второго заместителя в цикл повышает кольцевую поправку еще на +1,2. Вхождение большего числа заместителей величину

Таблица 3

Парахоры полизамещенных цикланов, сравнительно с вычисленными

Циклан	С.З.	П.Р.	P вычисл.	P найдено	Расхожд. в %	Поправки
1,1-Диметилциклогексан [20] .	316,0	1,0	317,0	316,3	—0,2	+3,6 : VI¹
1,2-Диметилциклогексан-транс [14], 13,5°	319,1	1,0	320,1	318,7	—0,4	+5,1 : VI², транс
1,3-Диметилциклогексан-транс [14], 13,5°	319,1	1,0	320,1	320,6	+0,1	+5,1 : VI², транс
1,4-Диметилциклогексан-транс [14], 13,5°	319,1	1,0	320,1	320,4	+0,1	+5,1 : VI², транс
1,3,5-Триметилциклогексан-транс [14], 13,5°	355,5	1,2	356,7	356 *	—0,2	+3,9 ; VI², транс
1-Метил-4-изопропилциклогексан-цис [21]	394,2	1,5	395,7	395,8	+0,0	+2,8 : VI², п, $n = 2$
1-Метил-4-изопропилциклогексан-транс [21]	395,7	1,5	397,2	398,1	+0,2	+5,1 : VI², транс
1-Метил-3-метиленциклогексан [10]	307,2	0,9	308,1	308,4	+0,1	+4,2 : VI², ½ м
1-Метил-4-метиленциклогексан [10]	307,2	0,9	308,1	307,3	—0,2	+4,1 : VI², ½ п
1,2,4-Триметилциклогексен [14], 13,5°	343,0	1,1	344,1	344,2	+0,0	+2,4 : VI², ½ о, ½ м

Среднее расхождение ± 0,1

кольцевой поправки далее не увеличивает. Таким образом, на основании величины п-поправки (—1,2) можно заключить, что при вхождении в однозамещенный углеводород второго заместителя в п-(1,4) или еще более удаленное положение величина кольцевой поправки не изменяется.

2. При нахождении двух заместителей в гем-(1,1)-положении величина кольцевой поправки увеличивается так же, как и в случае одного заместителя, т. е. на 1,2.

3. На заместители, находящиеся в транс-положении, о-, м- или п-поправки не вводятся. Нахождение двух заместителей в транс-положении повышает парахор на 0,3.

4. При вычислении парахоров циклических углеводородов, содержащих три и более заместителей, поправки на м- и п-положение этих заместителей вводятся лишь в том случае, если в цикле между этими заместителями не имеется других. Так, например, в 1, 2, 4-триметилциклогексане вводится лишь о-, и м-поправки и не вводится п-поправка, так как между заместителями в п-(1,4) — положении имеется еще один заместитель в положении 2.

5. В случае, если один из заместителей в полиалкилзамещенных циклических углеводородах находится в плоскости кольца (заместители, связанные семициклической двойной связью, или заместители, находящиеся у двойной (неароматической) связи в цикле), то величина о-, м- или п-поправки на взаимодействие с этим заместителем уменьшается вдвое.

Парахоры замещенных циклических углеводородов, вычисленные с учетом этих закономерностей, прекрасно совпадают с экспериментально найденными, что подтверждают табл. 3, 4 и 5 (среднее расхождение ± 0,1%).

Парахоры полициклических соединений были впервые измерены Д. Н. Курсановым [13, 16], получившим весьма ценные и надежные данные, оказавшиеся весьма полезными для настоящей работы. Д. Н. Курсанов также впервые указал на путь вычисления парахоров полициклических соединений методом атомных парахоров с точностью порядка ± 0,8%.

Таблица 4

Парахоры полицикланов в сравнении с вычисленными

Полициклан	С.З.	П.Р.	Р вычислено	Р найдено	Расх. в %	Поправки
Дициклопентил [13]	376,4	1,4	377,8	378,5	—0,2	13,6^2 : 2V^1
Дициклогексил [10]	445,8	2,0	447,8	447,9	+0,1	+3,4 : 2VI^1, п, п^1
2-Метилбицикло(12,2)гептан [16] $CH_2 — CH_2$ $CH — CH_2 — CH$ $CH_2 — CH$ CH_3	297,0	0,8	297,8	296,9	—0,3	+16,0 : V, V^1, VI^1
2-Метилбицикло(2, 2,2)октан [16] $CH_2 — CH_2$ $CH — CH_2 — CH_2 — CH$ $CH_2 — CH$ CH_3	329,2	1,0	330,2	330,2	±0,0	+8,4 : V 1,2 VI^1
Фенхан [13] $CH_2 — CH_2$ $CH_3 — C — CH_2 — CH$ $CH_2 — C$ CH_3 CH_3	370,4	1,3	371,7	371,7	±0,0	+18,6 : V^1, V^2, VI^2 транс, м
Камфен [16] $CH_2 — CH_2$ $CH—CH_2—CH$ $C — C$ CH_2 CH_3 CH_3	358,9	1,3	360,2	360,3	+0,0	+16,7 : V, V^2, VI^2, $^1/_2$ о
Аллилкамфен [16] $CH_2 — CH_2$ $CH_2 = CHCH_2 — C — CH_2 — CH$ $C — C$ CH_2 CH_3 CH_3	460,2	2,1	462,3	462,5	+0,0	+13,2 : V^1, V^2, VI^2, $1^1/_2$ о
d-Пинен [13] $CH_2— CH$ $CH — C(CH_3)_2CH_2$ $C = CH$ CH_3	360,7	1,3	362,0	361,9	—0,0	+17,7 : IV^1, VI^1, VI^2, $^1/_2$ м

Среднее расхождение ± 0,1

Эти исследования Д. Н. Курсанова были продолжены Н. Ф. Камшиловым [19].

Применимость метода групповых значений для вычисления парахоров полициклических углеводородов в особенности таких, как терпены, до сих пор не обсуждалась. Возможность вычисления парахоров соединений этого типа с точностью ошибки измерений (0.1—0.2%) представляет значительный интерес, так как в ряде случаев является простейшим путем для доказательства их структуры.

Данные, приведенные в табл. 4 и 5, показывают, что парахоры полициклических углеводородов могут быть вычислены таким же путем и с такой же точностью, как и парахоры моноциклических углеводородов (среднее расхождение ±0.1%). При вычислении вводятся кольцевые поправки на все циклы, входящие в молекулу. Так, например, при вычислении парахора 2-метилбицикло(1,2,2)гептана (табл. 4)

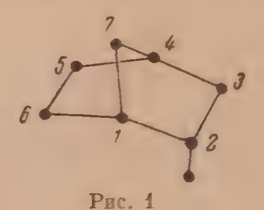


Рис. 1

вводятся кольцевые поправки на незамещенный пятичленный цикл 1-6-5-4-7 (V, +5.6), на однозамещенный пятичленный цикл 1-2-3-4-7 (V^1, —6.8) и на однозамещенный шестичленный цикл 1-2-3-4-5-6- (VI^1, +3.6), т. е. суммарная кольцевая поправка составляет —16,0.

Вхождение в цикл атомного мостика не изменяет величины кольцевой поправки, как это имеет место при вхождении заместителей, а также не вызывает необходимости введения м- или п-поправки на расположение мостика.

При наличии в циклическом соединении валентного мостика, т. е. при образовании системы конденсированных циклов, кольцевая поправка на каждый из конденсированных циклов возрастает на 1,2, так же как при вхождении в каждый из этих циклов одного заместителя. Введение о-поправки на вхождение в цикл валентного мостика опять-таки не требуется.

В табл. 5 приведены парахоры полициклических углеводородов с конденсированными циклами в сравнении с вычисленными вышеуказанным путем, причем наблюдается хорошее совпадение (среднее расхождение ±0,2%).

При вычислении парахоров производных цис-декалина и цис-окталина (табл. 5), а также дициклогексила (табл. 4) нами вводилась поправка на взаимодействие п- и п′-углеродных атомов (-2.8), расстояние между которыми может оказаться достаточным для межатомного взаимодействия.

Таким образом, на примере парахоров 54 циклических углеводородов, вычисленных в настоящей статье по методу групповых значений, на основании выведенных нами кольцевых поправок и поправок на влияние заместителей, показано, что вычисленные парахоры совпадают с экспериментально найденными в среднем с точностью ±0.1%, т. е. в пределах ошибки измерений. Из этих 54 парахоров 44 отличаются от найденных не более чем на 0,1—0,2% и лишь в 10 случаях расхождение составляет ±0.3—0.4%.

Выводы

Вычислены из наиболее надежных литературных данных парахоры 54 циклических углеводородов. На основании этих данных выведены новые

Таблица 5

Парахоры полицикланов с конденсированными циклами сравнительно с вычисленными

Полициклан	С.З.	П.Р.	P вычисл.	P найдено	Расхожд. в %	Поправки
Каран [13] C(CH$_3$)$_2$ CH$_2$ — CH CH$_3$CH CH CH$_2$ — CH$_2$	374,1	1,3	375,4	375,9	+0,1	+20,1 : III², VI², транс
2-Метиленгексагидриндан-транс [10]	361,5	1,3	362,8	364,4	+0,4	+11,9 : V², VI¹, транс
Декалин-цис [22]	367,2	1,3	368,5	367,4	—0,3	+4,4 : 2VI¹, п, п¹
Декалин-транс [22]	370,3	1,3	371,6	371,6	±0,0	+7,5 : 2VI¹, транс
2-Метилендекалин-цис [23]	395,0	1,6	396,6	395,6	—0,2	+5,6 : VI¹, VI², п, п¹
2-Метилендекалин-транс [10]	398,1	1,6	399,7	398,5	—0,3	+8,7 : VI¹, VI², транс
Окталин-цис [23]	356,2	1,3	357,5	357,5	±0,0	+4,4 : 2VI¹, п, п¹
2-Метилокталин-транс [23]	398,1	1,6	399,7	400,3	+0,1	+8,7 : VI¹, VI², транс
Циклофенхен [13] CH — CH$_2$ CH$_3$—C—CH$_2$ — CH CH — C CH$_3$ CH$_3$	354,6	1,2	355,8	356,5	+0,2	+38,0 : III², 3V², транс, м

Среднее расхождение ± 0,2

точные значения инкрементов циклов и поправок на влияние боковых заместителей, позволяющие вычислять парахоры моно- и полициклических углеводородов с точностью ошибки измерений (0,1—0,2%).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
25. I. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Воронков, Журн. физ. химии, **23**, 1311, 1949.
2. М. Г. Воронков, Журн. физ. химии, **24**, 192, 1950.
3. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Журн. физ. химии, **22**, 303, 1948; ДАН, **54**, 795, 1946; **55**, 415; **58**, 65, 1947; **60**, 779, 1948; Изв. АН СССР, ОХН, 5, 459; **6**, 617, 1947; **3**, 291, 297, 1950; Б. А. Арбузов, А. М. Гужавина, ДАН, **61**, 63, 1948; Журн. физ. химии, **23**, 1010, 1949; Б. А. Арбузов, Е. К. Юлдашева, ДАН, **70**, 231, 1950.
4. В. С. Виноградова, Уч. Зап. КГУ, **110**, (9), 5, 1950.
5. T. W. Gibling, Journ. Chem. Soc. 661, 1942.
6. T. W. Gibling, Journ. Chem. Soc., 380, 1944.
7. A. J. Vogel, Journ. Chem. Soc., 1833, 1948.
8. L. Ruzicka, H. A. Boekenoogen, H. J. Edelman, Helv. Chim. Acta, **16**, 487, 1933; H. A. Boekenoogen, Thesis, Utrecht, 1930.
9. T. W. Gibling, Journ. Chem. Soc., 299, 1941.
10. A. J. Vogel, Journ. Chem. Soc., 1323, 1938;, 1809, 1948.

11. W. Hückel, H. Harden, B., **80**, 357, 1947.
12. W. F. Seyer, E. G. King, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 3140, 1933.
13. Д. Н. Курсанов, Журн. общ. химии, **4**, 598, 1934.
14. M. Godchot, G. Cauquil, C. R. **192**, 1560, 1931; **191**, 1326, 1930; Bull., (5), **1**, 1153, 1934.
15. J. P. Wibaut, H. Hoog, S. L. Langedijk, P. Overhoff, J. Smittenberg, Rec. trav. chim., **58**, 329, 1939.
16. Д. Н. Курсанов, Журн. общ. химии, **7**, 1096, 1937.
17. H. J. Watermann, J. J. Leendertse, D. W. Van Krevelen, Journ. Inst. Petrol., **25**, 206, 1939.
18. R. E. Donaldson, O. R. Quayle, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 35, 1950.
19. Н. Ф. Камшилов, Журн. общ. химии, **9**, 1539, 1939.
20. S. A. Mumford, J. W. C. Phillips, Journ. Chem. Soc. 2112, 1929.
21. D. T. C. Gillespie, A. K. Macbeth, J. A. Mills, Journ. Chem. Soc., 280, 1940.
22. W. F. Seyer, C. H. Davenport, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 2425, 1941.
23. W. E. Catlin, Iowa State Coll. Journ. Sci., **40**, 165, 1933.

АДСОРБЦИЯ СМЕСИ ГАЗОВ

I. АДСОРБЦИЯ ЭТИЛЕНА И ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА НА АКТИВНОМ УГЛЕ

Б. П. Беринг и В. В. Серпинский

Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования адсорбционных явлений в равновесных условиях, опубликованные в литературе, в громадном большинстве случаев посвящены изучению адсорбции индивидуальных веществ. Это объясняется, повидимому, тем, что трудности в проведении опыта и в теоретической интерпретации получаемых результатов очень резко возрастают при переходе от одного адсорбируемого вещества к смеси адсорбируемых веществ. Вместе с тем при всех без исключения практических приложениях адсорбционных явлений (адсорбционное разделение смесей, рекуперация, гетерогенный катализ, противохимическая защита и т. д.) имеет место адсорбция из смеси газов, и поэтому систематическое изучение адсорбции на твердых адсорбентах смесей газов или паров весьма актуально.

Следует подчеркнуть, что даже исчерпывающе полное описание адсорбции смесей, относящееся к равновесным условиям, недостаточно для понимания и управления процессами, идущими в неравновесных (динамических) условиях, в которых, как правило, протекают упомянутые выше процессы. Однако вполне очевидным является утверждение, что численные данные и теоретические представления, справедливые для равновесных условий, хотя и недостаточны, но необходимы для описания динамических адсорбционных процессов.

Как уже было указано, литература по адсорбции смесей весьма бедна. Немногочисленные опубликованные теоретические работы по адсорбции смесей будут упомянуты в связи с теоретической интерпретацией полученных нами результатов. Что же касается экспериментальных исследований, то следует признать, что почти все более ранние работы в этой области представляют сомнительную ценность, так как в них не было обращено достаточного внимания на достижение равновесия. По существу сколько-нибудь систематическое экспериментальное изучение адсорбции смесей началось лишь в самые последние годы. Здесь следует упомянуть о работе Арнольда [1], измерившего адсорбцию смеси азота и кислорода на анатазе (TiO_2) при температуре жидкого азота, о работе Уайта и Шнейдера [2], исследовавших две бинарные смеси паров (N_2—O_2 и Ar—O_2) на геле окиси хрома при той же температуре, а также о серии работ Льюиса и др. [3, 4], изучивших довольно большое число бинарных газовых смесей углеводородов на активных углях и силикагелях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приступая к исследованию адсорбции смесей газов, мы избрали в качестве объекта исследования систему этилен — двуокись углерода на активном угле. При выборе метода измерения мы остановились на объемном методе дозирования газов и на анализе состава равновесной газовой смеси путем измерения ее теплопроводности. Этилен и двуокись углерода довольно значительно различаются по своим молекулярным весам, и поэтому при анализе смеси газов по методу измерения теплопроводности можно было рассчитывать на удовлетворительную точность.

Получение и очистка газов

Этилен был получен дегидратацией этилового спирта сиропообразной метафосфорной кислотой при 220° в приборе с обратным холодильником. Выделившийся газ был собран в стеклянном газометре над водой и затем подвергнут предварительной очистке. С этой целью к газометру была присоединена ампулка, снабженная пентановым термометром, и весь газ из газометра был выморожен в эту ампулку при помощи жидкого азота. Полученный жидкий этилен был вновь испарен в газометр, причем в ампулке осталась небольшая фракция более высококипящих примесей. При повторении этой операции высококипящая фракция уже не была обнаружена. После этой предварительной очистки этилен из газометра был вновь сконденсирован в ампулку и из нее перегнан при низком давлении в охлажденный жидким азотом сосуд A очистительной системы, соединенный с адсорбционной установкой и показанной на рис. 1. Эта система состоит из ловушки B и колонки C, снаряженной силикагелем и активным углем. Перед впуском этилена в сосуд A колонка C длительное время прогревалась при температуре 400° при непрерывной откачке до получения вакуума около $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. После переведения в сосуд A (охлаждаемый жидким азотом) твердый этилен некоторое время откачивался через краны K_1 и K_2, а затем несколько раз расплавлялся и вновь замораживался при откачке для удаления растворенных неконденсирующихся газов. Через некоторое время ловушка B была погружена в жидкий азот, и путем очень медленного нагревания сосуда A этилен был перегнан в ловушку при давлении 5—10 мм рт. ст., которое контролировалось по манометру M. Всего было перегнано около $^3/_4$ исходного количества этилена, а оставшаяся фракция отброшена. Вслед за этим при закрытом кране K_2 этилен был медленно переведен через колонку C с адсорбентом, охлажденную до —5, —10°, в баллон, соединенный с адсорбционной установкой, в котором газ сохранялся над ртутным затвором.

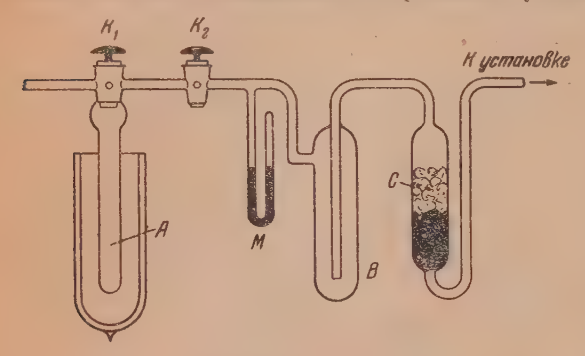


Рис. 1. Схема прибора для очистки газов

Двуокись углерода была взята в виде сухого льда. Несколько кусков сухого льда были введены в сосуд A, охлажденный жидким азотом, и откачаны до высокого вакуума. После этого была произведена перегонка двуокиси углерода в ловушку B при давлении 5—10 мм рт. ст. Окончательная очистка двуокиси углерода путем пропускания через колонку с адсорбентом была произведена совершенно так же, как очистка этилена. Чистый газ сохранялся в баллоне над ртутным затвором.

Установка для изучения адсорбции смеси газов

На рис. 2 показана схема установки. Ампулка A, содержащая 3,2 г гранулированного активного угля, соединена с циркуляционным насосом H, с газоанализатором $ГА$, манометром M_2, служащим для измерения равновесного давления газа над адсорбентом, и со стеклянным отростком O_2. Заготовительная часть установки, заключенная между затворами $З_4$ и $З_5$, служит для измерения количеств газа, вводимых в ампулку с адсорбентом, и состоит из газовой бюретки $ГБ$, манометра M_1 и отростка O_1. Запасы чистых газов хранятся в стеклянных баллонах, снабженных отростками O_3 и O_4, которые предназначены для вымораживания газов перед открыванием затворов $З_2$ и $З_3$. Наконец, затвор $З_1$ отъединяет адсорбционный прибор от вакуумной установки, не показанной на схеме.

Для ускорения установления адсорбционного равновесия служит циркуляционный насос H. Этот насос сделан целиком из стекла и представляет собой модификацию поршневого насоса, описанного ранее [5]. Он имеет очень небольшой объем (несколько см³) и достаточную производительность для достижения эффективной циркуляции газа.

Манометры M_1 и M_2, служащие для измерения давления газа в бюретке $ГБ$ и равновесного давления газовой смеси над адсорбентом, представляют собой U-образные манометры, короткие колена которых снабжены притертыми предохранительными клапанами. Эти клапаны не позволяют ртути из манометров проникнуть в систему. Нижние части U-образных трубок этих манометров соединены с резервуарами $Б_1$ и $Б_2$, содержащими ртуть. Пространство над ртутью в обоих резервуарах сообщается с сильфоном C, позволяющим плавно изменять уровни ртути в манометрах. При желании сильфон может быть откачан форвакуумным насосом. Короткие трубки манометров имеют нулевые метки, к которым подводятся уровни ртути (посредством сильфона) при про-

ведении измерения давления для сохранения постоянства объема системы. Для этой же цели ртутные затворы $З_4$ и $З_5$ снабжены притертыми клапанами, точно фиксирующими объем заготовительной части и объем мертвого пространства.

Разность высот столбов ртути в манометрах измерялась катетометром с точностью до 0,05 мм, и, таким образом, абсолютная погрешность измерения давления не превышала 0,1 мм рт. ст.

Объем мертвого пространства описываемой установки составлял около 70 см^3.

Весь прибор, за исключением баллонов с запасами газов и ртутных затворов этих баллонов, заключен в воздушный термостат, стенки которого сделаны из органического стекла. Термостат снабжен быстроходной пропеллерной мешалкой и нагревателем, управляемым через электронное реле контактным термометром. Температура термометра поддерживалась во всех опытах при 25,4° с точностью $\pm$ 0,05°.

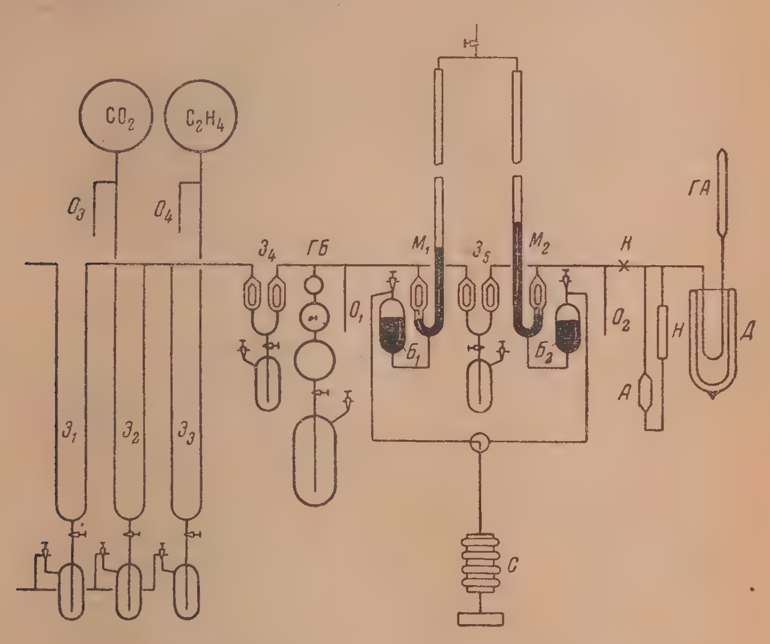


Рис. 2. Схема прибора для измерения адсорбции смеси газов

Газоанализатор (схема которого изображена на рис. 3) представляет собой платиновую нить R_1 (диаметром 0,04 мм), натянутую по оси стеклянной трубки A (диаметром 8 мм). Эта нить приварена к платиновой пружинке C, сделанной из более толстой проволоки и служащей одним из выводов нити. Трубка газоанализатора введена в сквозной канал, просверленный в теле массивного медного цилиндрического блока B, служащего термостатом газоанализатора. В два другие отверстия, просверленных в блоке, вставлены контактный и контрольный термометры. На внешней поверхности блока сделана спиральная канавка, в которой проложена изолированная бакелитовым лаком нагревающая обмотка. Эта обмотка питается анодным током мощного триода, сеткой которого управляет контактный термометр. Хотя для удобства термостатирования блока и была предусмотрена возможность охлаждения его водой, однако путем выбора температуры блока на 5° выше температуры воздушного термостата удалось устранить необходимость водяного охлаждения. В течение калибрирования газоанализатора и во время всех последующих опытов температура блока поддерживалась при 30° с точностью $\pm$ 0,005°.

Нить газоанализатора служит одной из ветвей моста Уитстона, три остальные ветви которого представляют собой постоянные эталонные сопротивления. При равновесии моста сопротивление нити газоанализатора $R_1 = 16\Omega$, а ее температура — около 130°. Постоянные сопротивления моста соответственно равны $R_2 = 1\Omega$, $R_3 = 16\,000\ \Omega$ и $R_4 = 1000\ \Omega$. В этом мосте отсутствуют какие бы то ни было переменные или скользящие контакты. Равновесие моста возможно только при одной строго определенной температуре нити газоанализатора. При нарушении равновесия оно может быть вновь восстановлено путем изменения тока, текущего через мост. В качестве нуль-инструмента служит зеркальный гальванометр. Последовательно с мостом включено эталонное сопротивление $R_5 = 5\ \Omega$ (два эталона по $10\ \Omega$, соединенные параллельно) и миллиамперметр mA, служащий для грубого контроля силы тока. Падение напряжения на сопротивлении R_5 измеряется высокоомным компенсатором типа ППТВ с зеркальным

гальванометром. Реостаты R_6 и R_7, выполненные в виде курбельных магазинов сопротивления, служат для грубой и тонкой регулировки силы тока в мосте.

Несмотря на большую неравноплечесть моста, его чувствительность очень велика, благодаря большой силе тока, текущего через мост. В зависимости от давления и состава газовой смеси, окружающей нить, ток изменяется от 0,14 до 0,16 А, а падение напряжения на эталоне R_5 изменяется соответственно от 0,7 до 0,8 V. Таким образом, для бинарной газовой смеси C_2H_4 — CO_2 единица в последней декаде компенсатора соответствует 0,03—0,05% этилена в смеси.

Перед постановкой опытов по изучению адсорбции смеси газов было произведено калибрирование газоанализатора и изучены условия стабильности его показаний. (Изображенный на рис. 3 дьюаровский сосуд *Д* с охлаждающей смесью применялся в предварительных опытах по проверке стабильности работы газоанализатора.)

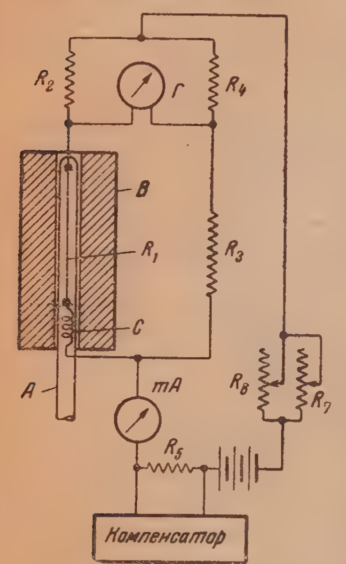


Рис. 3. Схема газоанализатора

После того как были получены стабильные показания газоанализатора, были проведены измерения зависимости показаний компенсатора от давления газа для чистых компонентов и для восьми смесей C_2H_4 — CO_2, содержавших 10, 20, 30 и т. д. до 80% этилена. Все измерения были проведены в интервале давлений от 10 до 300 мм рт. ст. По этим калибровочным кривым была построена номограмма, позволяющая на основании измеренного общего давления смеси и отсчета по компенсатору определить состав газовой смеси. Абсолютная погрешность определения концентрации одного из компонентов газовой смеси в нашем случае не превышает 0,1%.

Проведение опыта

Как уже было сказано, измерение адсорбции смеси газов заключается в точном измерении количеств обоих газов, вводимых в ампулку с адсорбентом, и в последующем измерении давления и состава равновесного газа.

Перед проведением опыта производят откачку изучаемого адсорбента в ампулке *А* при 400° до вакуума около $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Затем систему отъединяют от вакуумной установки затвором $З_1$, адсорбент охлаждают и включают оба термостата.

Для введения газа (например, этилена) в систему отросток $О_4$ погружают в жидкий азот для конденсации этилена и уменьшения его давления в баллоне, а затем открывают затвор $З_3$ и затвор $З_4$. При удалении сосуда Дьюара с жидким азотом давление газа в газовой бюретке медленно растет вследствие испарения этилена из отростка $О_4$. В нужный момент затвор $З_4$ закрывают, вновь охлаждают отросток $О_4$ и закрывают затвор $З_3$. Уровень ртути в короткой трубке манометра $М_1$ устанавливают на нулевой метке и измеряют давление газа в том или ином объеме газовой бюретки. Вслед за тем отросток $О_1$ охлаждают жидким азотом, открывают затвор $З_5$ и, охлаждая отросток $О_2$, при одновременном медленном нагревании отростка $О_1$, переводят измеренную порцию газа в отросток $О_2$. Затем закрывают затвор $З_5$ и, постепенно открывая кран *К*, вводят газ в сосуд с адсорбентом. После установления равновесия измеряют по манометру $М_2$ равновесное давление, предварительно установив уровень ртути в короткой трубке манометра на нулевой метке. Зная объем мертвого пространства, можно вычислить величину адсорбции. Повторяя описанную последовательность операций, вводят вторую и последующие порции газа и, таким образом, получают изотерму адсорбции одного чистого компонента. Подобным же образом получают изотерму адсорбции второго чистого компонента после повторной откачки адсорбента при 400°.

Для проведения опытов по адсорбции смеси газов поступают совершенно таким же образом, как описано выше. Сперва вводят измеренную порцию этилена в ампулку с адсорбентом и измеряют равновесное давление. Затем измеряют в газовой бюретке первую порцию двуокиси углерода, вводят ее через кран *К* при закрытом затворе $З_5$ из отростка $О_2$ в ампулку с адсорбентом и включают циркуляционный насос. После установления равновесия измеряют давление и состав равновесной газовой смеси. Совершенно таким же образом вводят в ампулку *А* вторую и последующие порции CO_2 при постоянном количестве этилена в системе.

Проведя одну серию измерений с одной порцией этилена, адсорбент вновь откачивают при нагревании, вводят новую порцию этилена и производят следующую серию измерений адсорбции обоих компонентов смеси при постоянном количестве этилена в системе.

Непрерывная работа циркуляционного насоса совершенно необходима для ускорения установления адсорбционного равновесия. Как правило, во всех проведенных нами опытах равновесие достигалось за 2,5—3 часа. Исключением были системы с

очень большим парциальным давлением C_2H_4 и малым парциальным давлением CO_2, для которых равновесие устанавливалось лишь в течение 6—8 часов.

Установление равновесия тщательно контролировалось по показаниям газоанализатора и манометра M_2 Обычно через 2 часа после начала опыта показания газоанализатора переставали изменяться и оставались постоянными в течение контрольного срока продолжительностью 1—1,5 часа.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Изотермы адсорбции индивидуальных газов

При помощи описанной установки были прежде всего измерены изотермы адсорбции чистых этилена и двуокиси углерода при 25,4°. Полученные результаты приведены на рис. 4. Обе изотермы вполне воспроизводимы; десорбционные точки прекрасно ложатся на адсорбционные ветви.

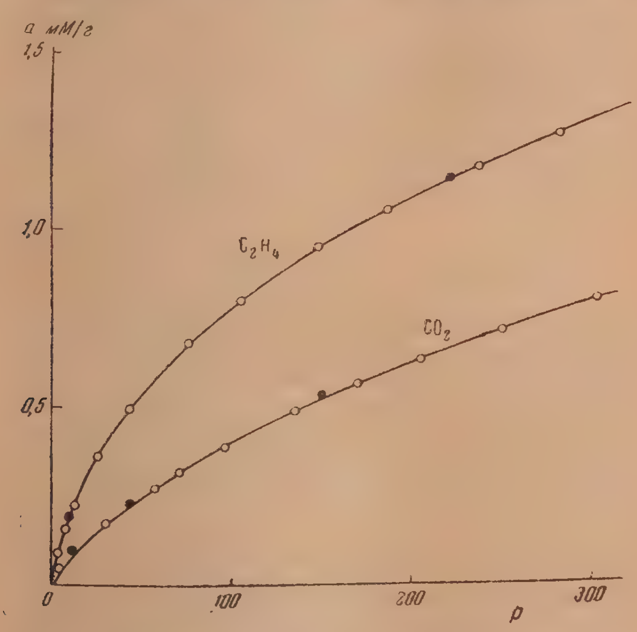


Рис. 4. Изотермы адсорбции чистых компонентов. Кривые соответствуют уравнению (1)

Представлялось интересным выяснить вопрос о возможности описания наших данных при помощи различных, предложенных до сих пор уравнений изотермы адсорбции газов. Подобный анализ был важен не только (и, пожалуй, даже «не столько») потому, что это могло пролить свет на механизм адсорбции в данном случае, сколько потому, что наличие хорошей интерполяционной формулы позволяет легче сопоставлять между собой данные для различных газов и для их смесей.

Изотерма адсорбции двуокиси углерода хорошо описывается уравнением Фрейндлиха вида * $a_1 = 0{,}0197\, p_1^{0{,}656}$, где a_1 — адсорбция, выраженная в миллимолях на грамм, а p_1 — равновесное давление, выраженное в миллиметрах ртутного столба. Для этилена не удается удовлетворительно описать изотерму при помощи уравнения Фрейндлиха.

* Здесь и везде дальше индекс 1 относится к двуокиси углерода, а индекс 2 — к этилену.

Попытка описания результатов на языке теории Ленгмюра представляет в данном случае особый интерес, так как эта теория, как известно, может быть легко обобщена на случай адсорбции смеси газов. Следует подчеркнуть, что полученные нами данные в интервале давлений от ~30 до 300 мм рт. ст. могут быть описаны гиперболическими уравнениями лишь полуколичественно. Мы приводим здесь наилучшие значения констант соответствующих уравнений с тем, чтобы вернуться к более подробному рассмотрению вопроса о применимости теории Ленгмюра при анализе данных по смесям. Эти константы имеют следующие значения:

$$a_1^m = 1{,}37 \text{ мМ}/г; \qquad b_1 = 4{,}77 \cdot 10^{-3} \text{ (мм рт. ст.)}^{-1}$$

$$a_2^m = 1{,}61 \text{ мМ}/г; \qquad b_2 = 1{,}09 \cdot 10^{-2} \text{ (мм рт. ст.)}^{-1}$$

Недавно М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина [6] предложили уравнение изотермы адсорбции газов, являющееся некоторой модификацией предложенного ранее М. М. Дубининым, Е. Д. Завериной и Л. В. Радушкевичем [7] уравнения изотермы адсорбции паров. В основе этого уравнения лежат предположения о «гауссовом» типе распределения объема пор адсорбента по значениям адсорбционных потенциалов и об аффинности характеристических кривых для различных адсорбирующихся веществ на данном адсорбенте. Уравнение М. М. Дубинина и Е. Д. Завериной имеет вид:

$$\lg a = \lg \frac{W_0}{b} - 0{,}434 \cdot 20{,}8\, k \frac{T^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{31{,}4\, T}{bp}\right)^2, \qquad (1)$$

где a и p имеют обычные значения; W_0 и k — константы, характеризующие адсорбент; b — константа ван-дер-Ваальса для данного газа, а β — коэффициент аффинности характеристической кривой для данного газа по отношению к выбранному стандартному газу. Уравнение М. М. Дубинина, Е. Д. Завериной и Л. В. Радушкевича проверено в настоящее время на весьма обширном экспериментальном материале. Представляется интересным накапливать материал по проверке применимости также и уравнения Дубинина и Завериной.

Насколько хорошо это уравнение описывает наши данные, видно из рис. 4, на котором кривые построены по уравнению (1) с эмпирически подобранными значениями констант W_0 и k. Для этого построения было принято, что $b_{C_2H_4} = 4{,}33 \cdot 10^{-2}$ см³/мМ, $b_{CO_2} = 3{,}19 \cdot 10^{-2}$ см³/мМ; β вычислялось как отношение парахоров соответственно CO_2 и C_2H_4 к парахору бензола. В нашем случае константы W_0 и k, вычисленные по двуокиси углерода и по этилену, а также по бензолу (для этого же угля при 20°) *, имеют значения:

	CO_2	C_2H_4	C_6H_6	
W_0	0,193	0,256	0,338	см³/г.
$k \cdot 10^8$	2,32	2,35	3,70	

Изотермы адсорбции смесей газов

Очевидно, что принятый нами и описанный выше метод измерения адсорбции смесей не позволяет получать экспериментальных точек, лежащих на каком-либо из простых сечений адсорбционной поверхности (например, на поверхностях $p_i = \text{const}$ или $p_1 + p_2 = \text{const}$ или $p_1/p_2 = \text{const}$). Фактически каждая серия экспериментальных точек соответствует посто-

* Эти данные были получены Е. Д. Завериной и любезно сообщены ею авторам.

янству общего количества молей этилена в системе (т. е. постоянству суммы числа молей этилена, находящихся в адсорбционной фазе и в равновесной газовой фазе). При построении изотерм адсорбции газовых смесей, т. е. при построении поверхностей

$$a_1 = f_1(p_1, p_2); \quad a_2 = f_2(p_1, p_2); \quad a_{12} \equiv a_1 + a_2 = f_3(p_1, p_2), \qquad (2)$$

мы откладывали по осям абсцисс и ординат соответственно парциальные давления двуокиси углерода (p_1) и этилена (p_2), а по оси аппликат — величины адсорбции a_1, a_2 и a_{12}. На рис. 5 для удобства дальнейшей ориентировки приведена плоскость $a_i = 0$, и на ней отмечены проекции экспериментальных точек.

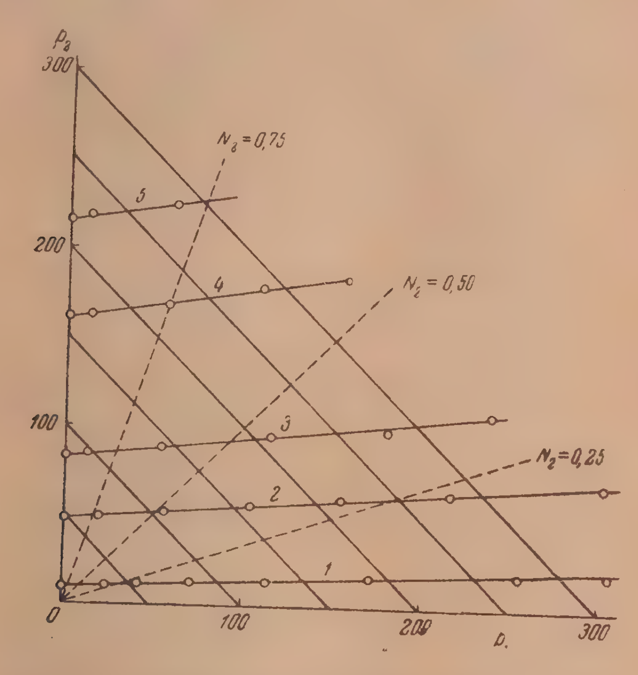


Рис. 5. Проекция экспериментальных точек на плоскость $a_i = 0$

Все три поверхности (2) были построены на основании тщательной интерполяции между значениями функций a_1, a_2 и a_{12} в указанных экспериментальных точках и на основании изотерм адсорбции чистых газов $a_1 = f_1(p_1, 0)$ и $a_2 = f_2(0, p_2)$. Первоначально предполагалось, что для надежного построения поверхностей потребуется значительно большее количество исходных данных, однако разброс экспериментальных точек был столь малым, что указанного на рисунке числа точек оказалось достаточно. Для демонстрации исходного экспериментального материала и степени его разброса мы приводим рис. 6, на котором даны проекции измеренных величин адсорбции на плоскость $p_2 = 0$. Три кривые, обозначенные на этом рисунке символами $1a_1$, $1a_2$ и $1a_{12}$, соответствуют серии 1, показанной на рис. 5, и выражают адсорбцию двуокиси углерода (a_1), адсорбцию этилена (a_2) и суммарную адсорбцию (a_{12}); кривые $2a_1$, $2a_2$ и $2a_{12}$ соответствуют серии 2 и т. д.

При помощи этих кривых (а также изотерм адсорбции индивидуальных компонентов) легко построить сечения поверхностей плоскостями $p_1 + p_2 = \text{const}$, $p_1/p_2 = \text{const}$ и $p_i = \text{const}$, т. е. построить все три поверх-

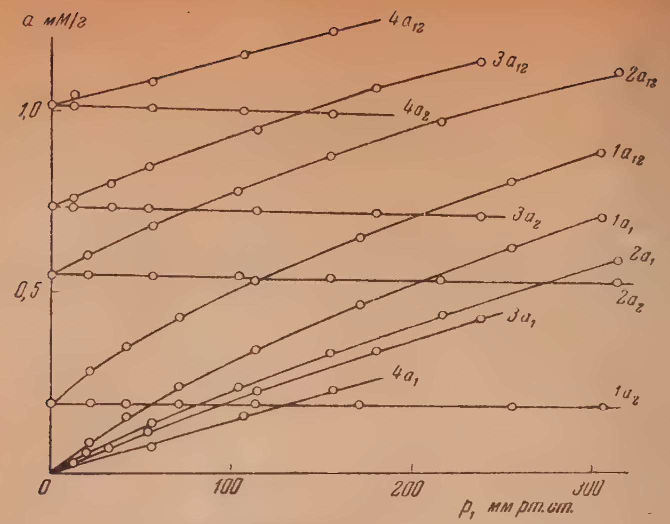


Рис. 6. Проекция экспериментальных точек на плоскость $p_2 = 0$

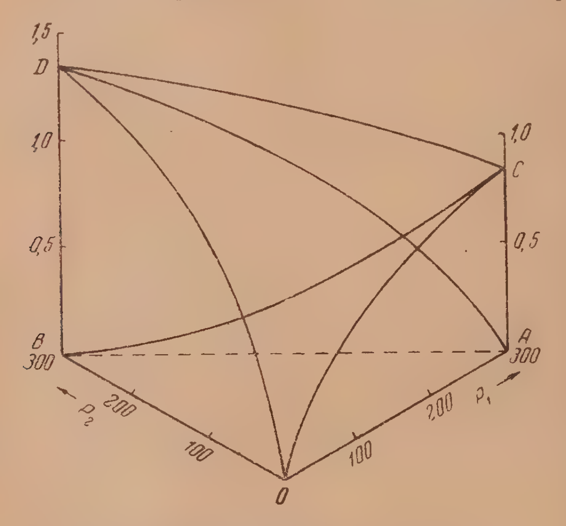


Рис. 7. Общий вид поверхностей $a_1=f_1(p_1, p_2)$, $a_2=f_2(p_1, p_2)$ и $a_{12}=a_1+a_2=f_3(p_1, p_2)$

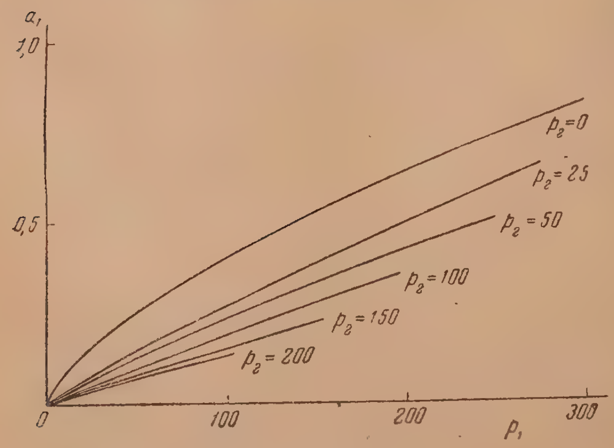


Рис. 8. Сечение поверхности $a_1 = f_1(p_1, p_2)$ плоскостями $p_2 = \text{const}$

ности. Следует подчеркнуть, что результаты такой интерполяции все время взаимно проверяются, так как каждую точку на поверхности можно проинтерполировать по любой из систем сечений, только что указанных.

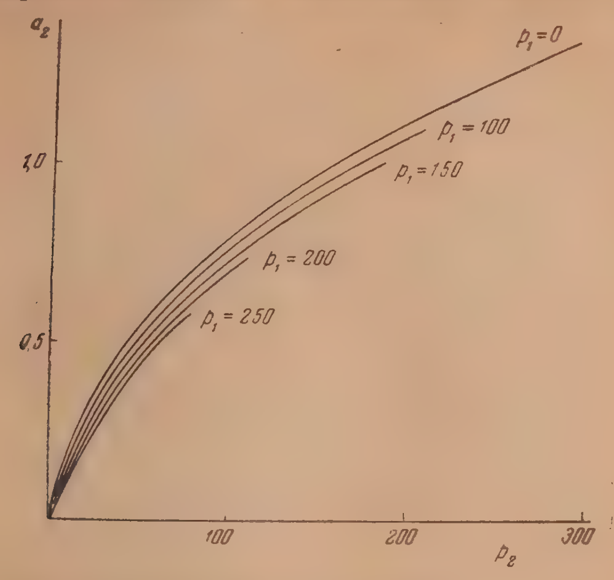


Рис. 9. Сечение поверхности $a_2 = f_2(p_1, p_2)$ плоскостями $p_1 = \text{const}$

Общий вид адсорбционных поверхностей, т. е. изотерм адсорбции бинарной смеси газов, показан на рис. 7. Кривая OC на этом рисунке является изотермой адсорбции чистой двуокиси углерода; кривая OD — чистого этилена. Поверхность OBC (двоякой кривизны) представляет изотерму адсорбции двуокиси углерода как функцию парциальных давлений обоих компонентов смеси, $a_1 = f_1(p_1, p_2)$; выпуклая поверхность OAD — то же для этилена, $a_2 = f_2(p_1, p_2)$; наконец, выпуклая поверхность OCD есть изотерма суммарной адсорбции, т. е.

$$a_{12} = a_1 + a_2 = f_3(p_1, p_2) = f_1(p_1, p_2) + f_2(p_1, p_2).$$

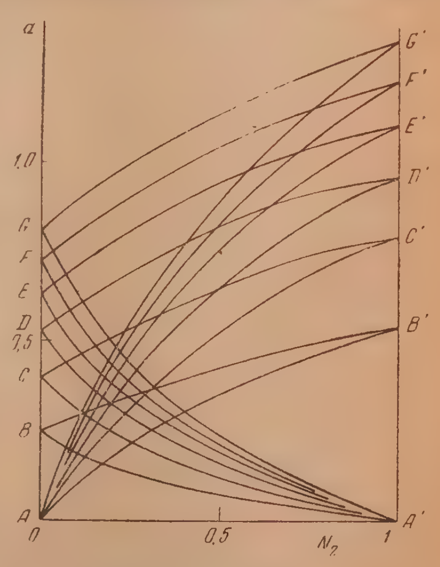


Рис. 10. Кривые зависимости a_1, a_2 и a_{12} от N_2 при $P = p_1 + p_2 = \text{const}$

На рис. 8 приведены сечения поверхности $a_1 = f_1(p_1, p_2)$ плоскостями $p_2 = \text{const}$, а на рис. 9 — сечения поверхности $a_2 = f_2(p_1, p_2)$ плоскостями $p_1 = \text{const}$. Наконец, на рис. 10 приведены сечения всех трех поверхностей плоскостями постоянного общего давления $P = p_1 + p_2 = \text{const}$ (положение этих плоскостей показано на рис. 5). При этом масштабы по оси давлений на рис. 10 преобразованы таким образом, что фактически по этой оси вместо равновесных парциальных давлений отложены молярные

доли N_2 одного из компонентов (этилена) в равновесной газовой фазе. На рис. 10 кривые AB', AC', AD', AE', AF' и AG' относятся к адсорбции этилена при полном давлении равновесной газовой смеси соответственно 50, 100, 150, 200, 250 и 300 мм рт. ст.; кривые $A'B$, $A'C$, $A'D$ и т. д.— то же для двуокиси углерода и, наконец, кривые BB', CC', DD' и т. д.— то же для суммарной адсорбции. Для экономии места мы не приводим других сечений полученных нами поверхностей (для $p_1/p_2 = \text{const}$).

Обсуждение результатов

Общий вид полученных поверхностей адсорбции и их сечений различными плоскостями позволяет сформулировать ряд выводов (имеющих скорее качественный, нежели количественный характер). В изученной нами системе:

1. Присутствие одного компонента всегда понижает адсорбцию другого компонента.

2. Менее адсорбируемый компонент (в нашем случае CO_2), присутствуя даже в весьма больших концентрациях, лишь незначительно понижает адсорбцию более адсорбируемого компонента (C_2H_4).

3. Даже малые концентрации более адсорбируемого компонента не только значительно понижают адсорбцию менее адсорбируемого компонента, но и меняют самый вид его изотермы адсорбции, быстро «линеаризируя» последнюю.

4. В сечениях, соответствующих постоянству полного давления равновесной газовой фазы, адсорбция более адсорбируемого компонента выражается выпуклой, а менее адсорбируемого — вогнутой кривой.

Легко убедиться, что все эти четыре вывода вытекают из ленгмюровской концепции, распространенной, как известно, еще в 1931 г. Маркгемом и Бентоном [8] на случай адсорбции смесей газов (см., например, [9]). Можно было бы думать поэтому, что указанная теория дает достаточно удовлетворительное полуколичественное описание наблюденных нами фактов. Такой вывод можно было бы подтвердить, сопоставив результаты опыта с результатами расчета по уравнениям:

$$a_1 = \frac{a_1^m b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad \text{и} \quad a_2 = \frac{a_2^m b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \tag{3}$$

с приведенными выше значениями констант, вычисленными из изотерм адсорбции индивидуальных компонентов. Несмотря на такое полуколичественное согласие, следует подчеркнуть, что совершенно независимо от того, насколько вероятно в том или ином конкретном случае выполнение основных предпосылок ленгмюровской концепции, у р а в н е н и я (3) в о б щ е м в и д е п о п р и н ц и п и а л ь н ы м с о о б р а ж е н и я м н е м о г у т р а с с м а т р и в а т ь с я к а к т е о р и я а д с о р б ц и и с м е с и г а з о в.

Дело заключается в том, что по чисто термодинамическим соображениям функции $a_1 = f_1(p_1, p_2)$ и $a_2 = f_2(p_1, p_2)$ не независимы друг от друга. Между ними должны существовать некоторые весьма общие соотношения, вытекающие из уравнения Гиббса:

$$s d\sigma + \sum_i n_i^{\sigma} d\mu_i = 0, \quad (T = \text{const}) \tag{4}$$

совершенно аналогично тому, как из уравнения Гиббса — Дюгема:

$$v dp + \sum_i n_i d\mu = 0, \quad (T = \text{const}) \tag{5}$$

вытекают соотношения между функциями, выражающими зависимость парциальных упругостей пара компонентов от состава раствора. Если бы какая-нибудь молекулярно-кинетическая теория растворов привела к формулам, противоречащим уравнению (5), то это указывало бы на принципиальную ошибочность такой теории. Совершенно подобное положение имеет место и в случае адсорбции смесей газов. Можно показать, что уравнения (3) в общем случае (при $a_1^m \neq a_2^m$) несовместимы с уравнением (4) и, следовательно, они ошибочны.

Браутон [10], рассматривая некоторый обратимый замкнутый процесс в системе, подчиняющейся уравнениям (3) (при $a_1^m \neq a_2^m$), пришел к термодинамическому противоречию, оставив, однако, без всякого разъяснения причины его. Причины эти заключаются в следующем. Если в системе, в которой реализуются основные физические предпосылки ленгмюровской концепции, результаты опытов с чистыми компонентами приводят к тому, что a_1^m не равно a_2^m, то на языке теории Ленгмюра это означает, или что часть мест на поверхности, являющихся адсорбционными местами для одного из компонентов смеси, по каким-либо причинам не являются адсорбционными местами для другого компонента, или что каждая молекула одного компонента занимает на поверхности иное число адсорбционных мест, чем молекула другого компонента. И в том, и в другом случае строгий вывод приводит к уравнениям изотерм адсорбции, отличным от уравнений (3). При первом предположении следует учесть, что только те адсорбированные молекулы одного компонента влияют на адсорбцию другого, которые расположены на местах, являющихся адсорбционными местами для обоих компонентов (число таких «общих» мест обозначим через a_{12}^m). Это приводит к исходным уравнениям вида:

$$p_1(a_1^m - a_1 - n_2 a_2) = b_1 a_1, \quad p_2(a_2^m - n_1 a_1 - a_2) = b_2 a_2. \tag{6}$$

В этих уравнениях n_1 и n_2 — множители, численное значение которых заключено между нулем и единицей. Каждый из этих множителей является довольно громоздкой *, но легко вычисляемой функцией от a_1^m, a_2^m, a_{12}^m, a_1 и a_2. Совместное решение уравнений (6) приводит к результату, отличному от уравнений (3). Представляют интерес два предельных случая. Если $a_{12}^m = 0$, то $n_1 = n_2 = 0$; в этом случае молекулы газов адсорбируются только на различных типах мест; присутствие одного газа не влияет на адсорбцию другого, и уравнения (6) вырождаются в обычные уравнения Ленгмюра для чистых компонентов. Второй предельный случай соответствует тому, что все адсорбционные места являются «общими»: $a_{12}^m = a_1^m = a_2^m$. При этом $n_1 = n_2 = 1$ и уравнения (6) дают уравнения типа (3), которые, таким образом, справедливы только при $a_1^m = a_2^m$. Расчеты по полным уравнениям (6) не представляют, однако, практического интереса не только из-за большой громоздкости этих уравнений, но и из-за того, что они содержат еще одну эмпирически определяемую константу a_{12}^m.

---

* Величины n_1 и n_2 получаются из совместного решения уравнений

$$n_1 = \frac{a_{12}^m - n_2 a_2}{a_1^m - n_2 a_2} \text{ и } n_2 = \frac{a_{12}^m - n_1 a_1}{a_2^m - n_1 a_1},$$

физический смысл которых достаточно ясен. Можно показать также, что

$$n_1 a_1 = \frac{a_{12}^m b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \text{ и } n_2 a_2 = \frac{a_{12}^m b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}.$$

При втором предположении (каждая молекула i-го компонента занимает на поверхности k_i адсорбционных мест, причем $k_i \neq k_j$) строгий вывод также приводит к уравнениям, отличным от (3), так как в этом случае следует подсчитывать вероятность того, что молекула i-го сорта при столкновении с поверхностью адсорбента встретит k_i свободных соседних мест.

Резюмируя, мы можем утверждать, что если опыты с чистыми компонентами приводят к различающимся значениям констант a_i^m, а именно такое положение, как правило, и имеет место, то на языке концепции Ленгмюра не удается сформулировать простой теории адсорбции смеси газов. К сожалению, приходится констатировать, что ошибочные уравнения (3) неоднократно применялись различными авторами.

Перейдем к рассмотрению термодинамических следствий, вытекающих из уравнения (4) для случая адсорбции бинарной смеси газов. Эти следствия заключаются в том, что если заданы функции:

$$a_1 = f_1(p_1, p_2) \text{ и } a_2 = f_2(0, p_2), \tag{7}$$

то они однозначно определяют функцию $a_2 = f_2(p_1, p_2)$. Насколько известно авторам, вопрос этот до настоящего времени не был освещен в литературе достаточно ясно, и поэтому его решение представляет интерес.

В уже цитированной работе Браутон был весьма близок к решению интересующего нас вопроса, однако работа этого автора страдает некоторыми дефектами. Во-первых, термодинамические соотношения, рассматриваемые Браутоном, выводятся им чрезвычайно искусственным приемом. Во-вторых, обратимый цикл, обсуждаемый в этой работе, не удобен для формулирования «рецепта» построения функции $a_2 = f_2(p_1, p_2)$ по заданным функциям (7) (вероятно, поэтому Браутон и не пытался решать эту задачу). В-третьих, Браутон ошибочно предполагает, что не существует дифференциального уравнения, соответствующего интегральной форме найденного им соотношения. На самом деле таким дифференциальным уравнением является уравнение Гиббса (4), интегрированием которого могут быть получены различные интегральные соотношения и, в частном случае, уравнение Браутона.

Для вычисления адсорбции a_2 при составе равновесной газовой фазы (p_1, p_2) проинтегрируем уравнение Гиббса по замкнутой кривой от начала координат сначала вдоль пути $p_1 = 0$ до точки $(0, p_2)$, затем вдоль пути $p_2 = \text{const}$ до точки (p_1, p_2), затем по пути $p_1 = \text{const}$ до точки $(p_1, 0)$ и, наконец, вдоль пути $p_2 = 0$ до начала координат. Результат можно записать в следующей форме (если считать газовую фазу идеальной):

$$\int_0^{p_2} (a_2 d \ln p_2)_{p_1=0} + \int_0^{p_1} (a_1 d \ln p_1)_{p_2=\text{const}} - \int_0^{p_2} (a_2 d \ln p_2)_{p_1=\text{const}} - \\ - \int_0^{p_1} (a_1 d \ln p_1)_{p_2=0} = 0 \tag{8}$$

или

$$\int_0^{p_2} (a_2 d \ln p_2)_{p_1=\text{const}} - \int_0^{p_1} (a_1 d \ln p_1)_{p_2=\text{const}} = \frac{s}{RT}(\pi_2^0 - \pi_1^0), \tag{9}$$

где $s\pi_2^0$ и $s\pi_1^0$ — уменьшение свободной поверхностной энергии адсорбента в случае адсорбции чистого газа при изменении равновесного давления этого газа от нуля до p_2 (или, соответственно, до p_1). Обозначим интеграл $\int_0^{p_2} (a_2 d \ln p_2)_{p_1=\text{const}}$ через I_2. Очевидно, что при произвольном, но фик-

сированном значении p_1 интеграл I_2 есть функция только p_2; очевидно также, что

$$a_2 = \left(\frac{\partial I_2}{\partial \ln p_2}\right)_{p_1} \tag{10}$$

Таким образом для вычисления a_2 надо при помощи (7) и (8) [или (7) и (9)] вычислить $I_2(p_2)_{p_1=\text{const}}$ и затем по (10) найти a_2.

Вернемся к обсуждению наших экспериментальных данных. Легко видеть, что во всем изученном нами интервале давлений молярная доля этилена в адсорбционной фазе больше, чем в равновесной газовой фазе. Другими словами, в системе этилен — двуокись углерода на угле наблюдается избирательная адсорбция этилена. Представляется целесообразным ввести количественную меру этой избирательности. В качестве таковой нам кажется весьма удобным рассматривать величину, которую мы предлагаем называть «коэффициентом избирательности» *, определяемую уравнением

$$\alpha_2 = \frac{N_2^\sigma p_1}{N_1^\sigma p_2} = \frac{N_2^\sigma N_1}{N_1^\sigma N_2}, \tag{11}$$

где N_1^σ и N_2^σ — молярные доли компонентов в адсорбционной фазе, а N_1 и N_2 — соответствующие величины для равновесной газовой фазы.

Коэффициент избирательности зависит, вообще говоря, от величин p_1 и p_2. Анализ наших данных показывает, однако, что для всех составов газовой фазы, отвечающих одному и тому же значению полного давления $P = p_1 + p_2$, коэффициент избирательности остается величиной постоянной. Этот результат хорошо согласуется с данными Льюиса и др. [4], которые нашли независимость величины α от состава при постоянном полном давлении для многих исследованных ими бинарных смесей углеводородов на активных углях и силикагеле. Таким образом, эмпирическое соотношение:

$$\alpha_2 = \frac{N_2^\sigma p_1}{N_1^\sigma p_2} \approx \text{const} \ \text{при} \ P = p_1 + p_2 = \text{const}, \tag{12}$$

повидимому, достаточно точно описывает результаты опытов по адсорбции бинарных газовых смесей.

Если представить молярную долю одного из компонентов (в нашем случае — этилена) в адсорбционной фазе, как функцию его молярной доли в равновесной газовой фазе при постоянном полном давлении (рис. 11), то при отсутствии избирательности, т. е. при коэффициенте избирательности, равном единице, мы получим прямую, проходящую через начало координат и образующую с осью N угол в 45°. Если же коэффициент избирательности больше единицы, то искомая зависимость выразится кривой, лежащей выше этой прямой. Так как в нашем случае соблюдается эмпирическое соотношение (12), то уравнение этой кривой может быть написано в виде:

$$N_2^\sigma = \frac{\alpha_2 N_2}{1 + (\alpha_2 - 1) N_2}, \tag{13}$$

т. е. эта кривая имеет гиперболический характер. В соответствии с тем, что α зависит от давления, мы имеем на рис. 11 семейство кривых, описываемое уравнением (13) с различными численными значениями параметра α_2.

* Льюис и его сотрудники [4] называют эту величину менее выразительным термином «относительная адсорбционная летучесть».

Опыт показывает, что с ростом давления коэффициент избирательности α_2 падает (см. рис. 11). Этот результат также полностью согласуется с данными Льюиса и др. [4]. Во всех изученных этими авторами случаях зависимости адсорбции из бинарной газовой смеси от давления коэффициент α, рассчитанный для более адсорбируемого компонента, падает с ростом

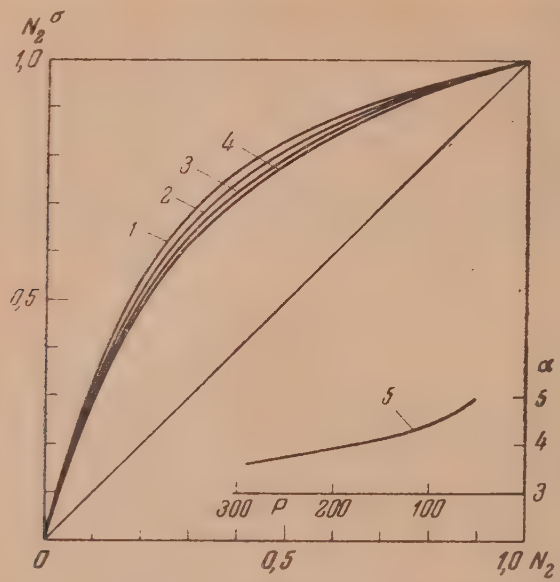


Рис. 11. Зависимость молярной доли этилена в адсорбционной фазе от его молярной доли в газовой фазе. Кривая *1*. $P=50$*мм* рт. ст.; кривая *2*: $P=100$*мм* рт. ст.; кривая *3*: $P=200$*мм* рт. ст.; кривая *4*: $P=300$*мм* рт. ст.; кривая *5*: зависимость коэффициента избирательности α для этилена от полного давления газовой смеси P

давления. Таким образом, повышение давления как бы несколько «нивелирует» различие в адсорбируемости газов.

Наши наблюдения подтверждают также найденное в работе [4] эмпирическое соотношение

$$\frac{a_1}{\overset{\circ}{a}_1} + \frac{a_1}{\overset{\circ}{a}_2} \approx 1 \quad (\text{при } P = \text{const}), \tag{14}$$

где $\overset{\circ}{a}_1$ и $\overset{\circ}{a}_2$ — величины адсорбции чистых компонентов при $p_1 = P$ и при $p_2 = P$.

В связи с вопросом об избирательности адсорбции находится отмеченное в начале этого параграфа влияние более адсорбируемого компонента на форму изотермы адсорбции менее адсорбируемого компонента. Это влияние, весьма наглядно проявляющееся на рис. 8, заключается в том, что изотерма адсорбции двуокиси углерода при постоянстве парциального давления этилена становится все более линейной при увеличении значения p_2. Подобную «линеаризацию» функции $a_1 = f_1(p_1, p_2)_{p_1=\text{const}}$ легко истолковать на основании представления об энергетически неоднородной поверхности адсорбента, каковой несомненно является поверхность активного угля. В самом деле, молекулы избирательно адсорбирующегося компонента (в нашем случае — этилена) естественно занимают наиболее активные места поверхности и «блокируют» их, т. е. выключают самые

активные участки из того числа мест, на которых происходит адсорбция менее адсорбируемого компонента — двуокиси углерода. Таким образом, в присутствии этилена двуокись углерода адсорбируется на значительно более однородной поверхности, чем в его отсутствие. Это обстоятельство, а также то, что наши опыты относятся к сравнительно малым степеням заполнения, т. е. к слабым тангенциальным взаимодействиям между адсорбированными молекулами, приводит к значительному расширению области Генри.

С. З. Рогинским и О. М. Тодесом [11] была развита статистическая теория адсорбции смеси газов на адсорбентах с энергетически резко неоднородной поверхностью. Эта теория представляет собой обобщение на случай смеси газов тех представлений, которые были развиты главным образом С. З. Рогинским (см. [12]) для адсорбции одного газа.

Как известно, представления о резко неоднородной поверхности привели к выводам, относящимся не только к адсорбционному равновесию, но и к кинетике адсорбции, гетерогенному катализу и т. д. Следует, однако, отметить, что именно в области адсорбционного равновесия (для одного газа) теория по существу привела лишь к рецепту вычисления функции распределения поверхности по значению теплоты адсорбции на основании изотермы адсорбции. Так как к сожалению, не удается определить эту функцию распределения каким-либо иным, независимым методом, то прямое сопоставление выводов теории с результатами опытов по адсорбционному равновесию чистых газов весьма затруднительно.

Иное положение имеет место для адсорбции смеси газов. В этом случае возможно прямое сопоставление выводов теории с результатами опытов, так как теория С. З. Рогинского и О. М. Тодеса позволяет вычислить изотермы адсорбции каждого компонента и суммарной адсорбции из смеси, если заданы изотермы адсорбции чистых компонентов и вид функциональной зависимости * между энергиями адсорбции компонентов смеси на одном и том же типе участков поверхности. Несмотря на то, что в изученной нами системе вид этой функциональной зависимости неизвестен, можно, сделав более или менее вероятные допущения о характере такой зависимости, произвести прямое сопоставление выводов теории с полученными нами данными. Вследствие изложенных выше соображений нам кажется, что такое сопоставление представляет значительный интерес.

Пользуясь терминологией авторов теории, можно разбить все случаи адсорбции бинарных газовых смесей на три класса: а) симбатное изменение энергий адсорбции компонентов при переходе от одних участков поверхности к другим; б) антибатное изменение; в) отсутствие корреляции между энергиями адсорбции.

Анализ возможных механизмов адсорбции для системы активный уголь — двуокись углерода — этилен, повидимому, полностью исключает третий случай (отсутствие корреляции). Весьма маловероятно также, чтобы в этой системе осуществлялся второй случай (антибатность энергий адсорбции). Следует думать, что оба компонента адсорбируются на угле за счет дисперсионных сил и что поэтому в этой системе реализуется первый случай, т. е. симбатность энергий адсорбции (при этом наиболее вероятно, что $Q_1 = \beta Q_2$, где β — константа, так как в первом приближении отношение Q_1/Q_2 на каждом участке поверхности угля равно отношению поляризуемостей молекул CO_2 и C_2H_4).

Не вдаваясь в рассмотрение аппарата теории С. З. Рогинского и О. М. Тодеса, укажем, что во всех случаях симбатности энергий адсорбции теория требует: во-первых, чтобы величина суммарной адсорбции всегда была равна адсорбции одного из компонентов смеси, взятого в чистом состоянии при давлении, равном его парциальному давлению в смеси, и, во-вторых, чтобы существовали некоторые критические значения равновесных пар-

* В частном случае подобная функциональная зависимость может отсутствовать.

циальных давлений (или их отношений), при которых характер изотерм адсорбции каждого компонента и суммарной адсорбции резко (качественно) изменяется. Это может быть записано в форме:

$$a_{12} = f_1(p_1, p_2) + f_2(p_1, p_2) = f_i(p_i, 0), \quad (15)$$

где i принимает значения 1 или 2 в зависимости от значений p_1 и p_2.

Легко видеть, что ни одно из этих требований теории не реализуется в изученной нами системе, и что, следовательно, нет не только количественного, но даже и качественного согласия между нашими данными и теорией С. З. Рогинского и О. М. Тодеса для случая симбатного изменения энергий адсорбции.

При антибатном изменении энергий адсорбции теория также требует, чтобы существовали критические значения равновесных парциальных давлений, при которых изменяется характер изотерм адсорбции. Кроме того, в этом случае теория требует, чтобы при малых давлениях (меньших критического значения) адсорбция каждого компонента происходила бы независимо от присутствия другого компонента:

$$f_i(p_1, p_2) = f_i(p_i, 0). \quad (16)$$

Опыт не согласуется и с этими требованиями теории. Впрочем, как было указано выше, этот случай представляет для данной системы значительно меньший интерес.

Вопрос о причинах резкого несогласия теории С. З. Рогинского и О. М. Тодеса с нашими результатами требует дальнейшего исследования.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить признательность академику М. М. Дубинину и проф. Б. В. Ильину за их постоянный интерес к настоящей работе, ценные советы и плодотворные обсуждения. Авторы глубоко благодарны также А. И. Сарахову за помощь в конструировании аппаратуры.

ВЫВОДЫ

1. Описана установка для прецизионного измерения абдсорции бинарных газовых смесей, основанная на принципе объемного дозирования каждого компонента смеси и на анализе равновесной газовой фазы по ее теплопроводности.

2. Измерена адсорбция смесей двуокиси углерода и этилена на активном угле при 25,4° С в широком интервале концентраций при значениях полного давления равновесной газовой фазы от 0 до 300 мм рт. ст.

3. Обсуждены термодинамические соотношения, связывающие адсорбцию каждого из компонентов смеси; установлен термодинамический критерий, которому должна удовлетворять любая теория адсорбции смесей газов; показана принципиальная ошибочность теории Маркгема и Бентона для адсорбции смеси газов.

4. Эмпирически установлена независимость коэффициента избирательности от состава равновесной газовой фазы при условии постоянства полного давления. Также эмпирически показано, что этот коэффициент, вычисленный для более адсорбируемого компонента, падает с ростом полного давления.

5. Произведено сопоставление результатов измерений с теорией С. З. Рогинского и О. М. Тодеса и показана неприменимость этой теории для системы активный уголь — двуокись углерода — этилен.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
30. I. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Arnold, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 104, 1949.
2. L. White, C. H. Schneider, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 2593, 1949.
3. W. K. Lewis и др., Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 1153, 1157, 1160, 1950.
4. W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow, W. P. Cadogan, Ind. Eng. Chem., 42, 1319, 1950.
5. F. Porter, D. C. Bardwell, S. C. Lind, Ind. Eng. Chem., 18, 1086, 1926.
6. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Журн. физ. химии, 24, 1262, 1950.
7. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, Журн. физ. химии, 21, 1351, 1947.
8. E. C. Markham, A. F. Benton, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 497, 1931.
9. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, ИИЛ, М., 1948, стр. 642.
10. D. B. Broughton, Ind. Eng. Chem., 40, 1506, 1948.
11. С. З. Рогинский, О. М. Тодес, Проблемы кинетики и катализа. т. VII. Изд-во АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 336.
12. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1948, стр. 175.

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИНКОВОЙ ГУБКИ НА КАТОДЕ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ДОБАВОК В ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Н. Т. Кудрявцев

Как уже сообщалось [1, 2], при электролизе обычных цинкатных электролитов, не содержащих цианидов, на катоде образуется, как правило, губчатый осадок цинка.

Было показано [1], что образование губки почти не зависит от температуры электролита и плотности тока. Эти факторы влияют лишь на скорость ее возникновения и развития на катодной поверхности. Чем ниже температура электролита и выше плотность тока, тем раньше и быстрее начинает расти губчатый осадок. Плотные, компактные, светлые осадки цинка достаточной толщины можно получать в определенном интервале плотностей тока только после добавления к электролиту небольшого количества (доли грамма на 1 л) солей одного из металлов: ртути, олова и свинца или при применении анодов с примесью этих металлов.

Образование осадков на катоде в губчатой форме наблюдалось рядом исследователей и отмечалось в литературе неоднократно. В различных работах это явление объясняется действием выделяющегося водорода [3, 4], образованием и последующим распадом гидридов [5], окислением продуктов электролиза [6—8], разрядом комплексных ионов [9], адсорбцией или осаждением на растущих кристаллах, образующихся в катодной пленке коллоидных веществ — гидроокисей и основных солей металлов [10, 11]. Однако, как показывают наши наблюдения и результаты исследований других авторов [12], эти объяснения не являются вполне достаточными и исчерпывающими, так как они в ряде случаев не согласуются с другими фактами. Так, например, в противоположность указанным объяснениям образование губки часто наблюдается при условиях электролиза, не сопровождающихся выделением водорода (например, в щелочных и нейтральных цинковых растворах при низких плотностях тока), а также в электролитах, содержащих значительное количество окислителей (например, в кислых цинковых электролитах с добавкой надсернокислых солей), и, наконец, адсорбцией коллоидальных веществ на растущих кристаллах очень часто объясняется выделение плотных мелкозернистых отложений. Что касается объяснения образования губки различных металлов разрядом комплексных ионов, то оно было опровергнуто исследованиями, проведенными в последнее время М. А. Лошкаревым и А. М. Озеровым [12] при электролизе сернокислых растворов кадмия, никеля и кобальта, а также при осаждении меди из аммиачных и серебра из цианистых растворов.

Экспериментальная часть

В настоящей работе были изучены условия и причины возникновения губчатых осадков цинка на катоде как при высоких, так и при низких плотностях тока. При этом было установлено [13], что при электролизе цинкатных растворов без добавок Pb, Sn и Hg на катоде возникают губчатые образования двух видов: 1) сплошная губка по всей поверхности катода в области предельного тока (рис. 1) и 2) местные губчатые наросты, образующиеся при плотностях тока, ниже предельных, которые возникают на поверхности катода через некоторое время после начала электролиза и развиваются на ней постепенно (см. ниже).

Отдельные частицы губчатых образований того и другого вида имеют одинаковую дендритную форму, и потому порошки, получаемые в обоих случаях (после промывки и сушки), по структуре мало отличаются друг от друга.

Рис. 1. Губчатый осадок цинка из цинкатного электролита при $D_k = 10$ А / дм^2

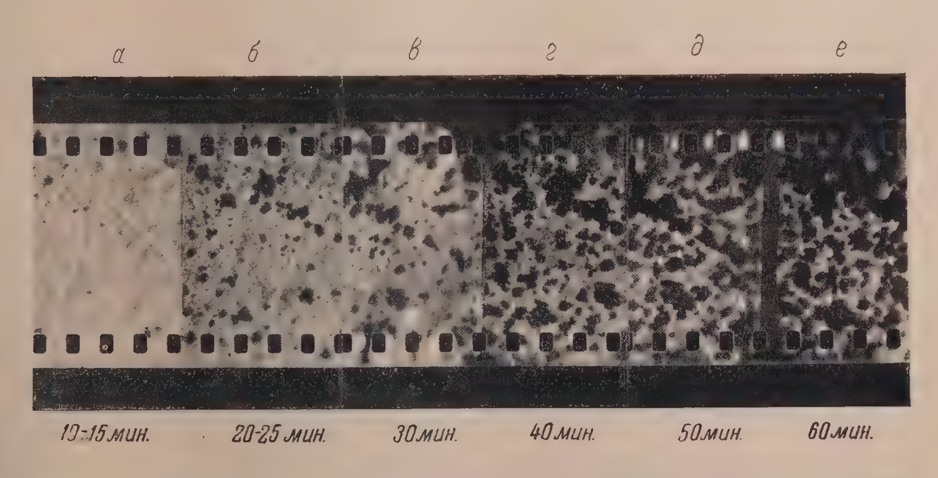
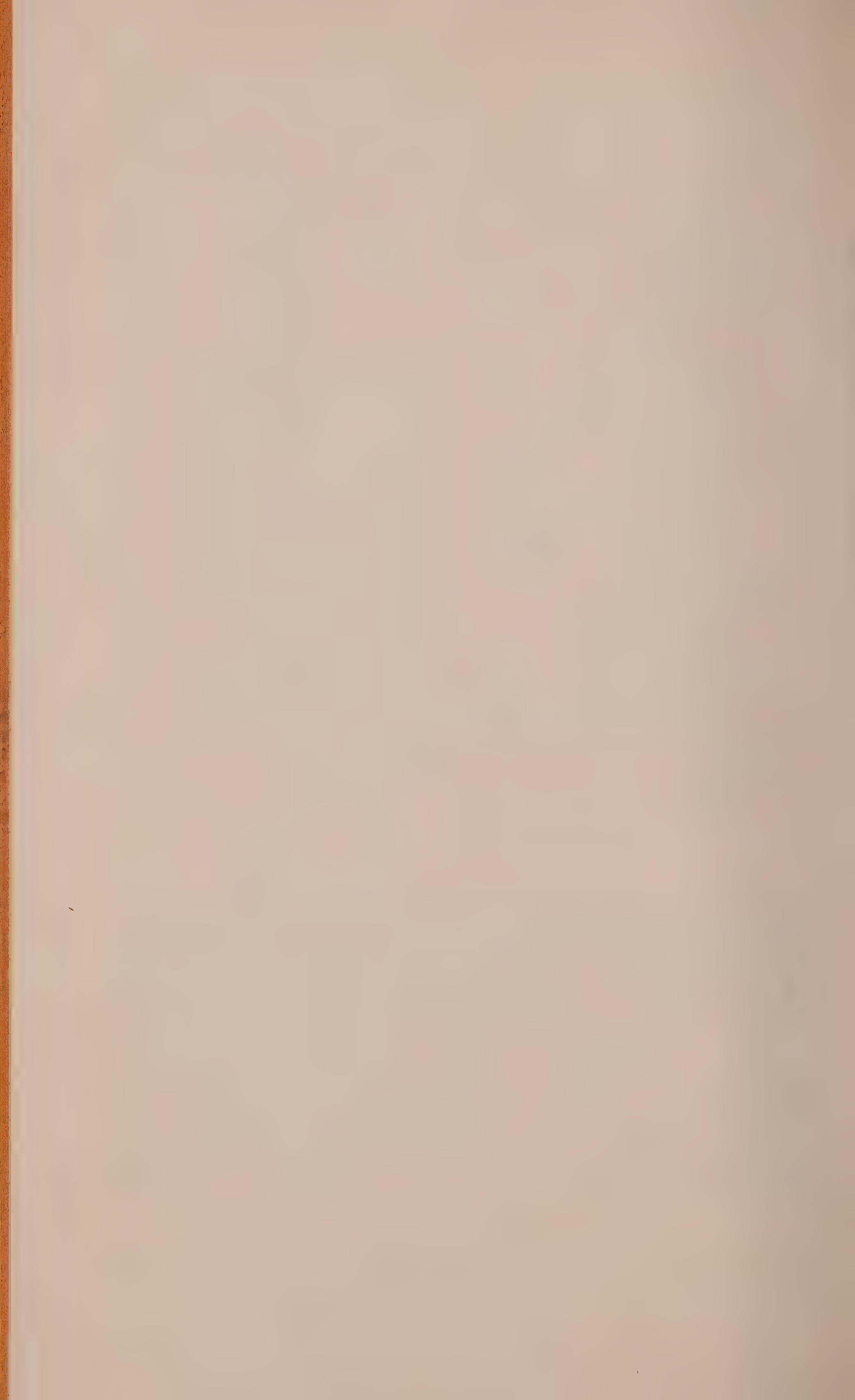


Рис 4. Постепенное развитие губчатых образований цинка на катоде в цинкатном электролите при $D_k = 0,3$ А / дм^2; $t = 20^\circ$. Время после включения тока: *а* — 10—15 мин.; *б*—20—25 мин.; *в*—30 мин.; *г*—40 мин.; *д*—50 мин.; *е*—60 мин. (ув. ~ 50)



Губка при высоких плотностях тока

Опыты показали, что появление губки при предельном токе сопровождается обильным выделением на катоде водорода, которое по мере разрастания осадка (губчатой формы) постепенно ослабевает вследствие значительного увеличения поверхности катода и соответственного снижения истинной плотности тока. Характерно, что губка этого вида не устраняется указанными выше добавками солей свинца, олова и ртути. Вероятность ее образования зависит от прочих факторов (состава электролита,

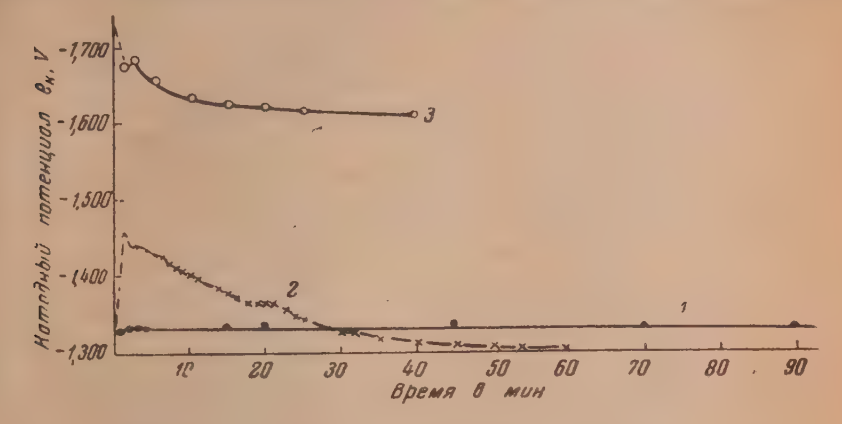


Рис. 2. Изменения потенциала со временем в электролите: Zn 0,24 N + + NaOH 2,0 N + Na_2CO_3 0,2 N при $t = 25°$

температуры и пр.) постольку, поскольку с этим связано изменение предельного тока. Последний тем ниже, чем ниже температура и концентрация цинка и чем выше концентрация едкой щелочи в растворе, а следовательно, тем скорее наступает образование сплошной губки на катоде. Различного рода загрязнения органического происхождения: канифоль, желатина, лигнин, декстрин и др. не оказывают влияния на величину предельного тока и не изменяют характера осадка. Перемешивание электролита резко снижает катодную поляризацию, увеличивая предельный ток [2], и, следовательно, затрудняет образование губки этого вида.

Характерная зависимость наблюдалась при высоких плотностях тока между потенциалом электрода и временем электролиза (рис. 2). При этом поляризация вначале (в первые несколько секунд) возрастает, а затем, проходя через максимум, медленно снижается и приобретает более или менее постоянное значение. Повышение потенциала в начале электролиза объясняется, повидимому, резким уменьшением концентрации ионов у растущих участков катода, вследствие недостаточной скорости их диффузии, а последующее постепенное понижение (после достижения максимума) — значительным увеличением поверхности катода и соответственным уменьшением истинной плотности тока, вследствие образования и разрастания губки. При непрерывном измерении потенциалов в зависимости от времени электролиза (с автоматической записью) по методу А. Т. Ваграмяна [14] обнаружено, что в области предельного тока они очень неустойчивы и изменяются со временем периодически в бо́льшую и меньшую стороны с постепенным затуханием колебаний по мере разрастания губки (рис. 3). Периодичность изменения потенциала в данном случае можно объяснить следующим образом. В то время когда раствор обедняется разряжающимися ионами металла, поляризация электрода растет (подъем кривой). При достижении потенциала наиболее высокого отрицательного значения происходит интенсивное выделение водорода,

вследствие чего электролит у катода перемешивается и концентрация разряжающихся ионов (у катода) увеличивается. Благодаря этому потенциал электрода падает до прежнего значения, выделение водорода снова уменьшается и перемешивание электролита становится менее интенсивным. После этого происходит опять постепенное обеднение прикатодного слоя ионами металла и нарастание поляризации — цикл повторяется.

Приведенные здесь условия губкообразования на катоде при высоких плотностях тока характерны не только для цинкатных электролитов. Аналогичная зависимость

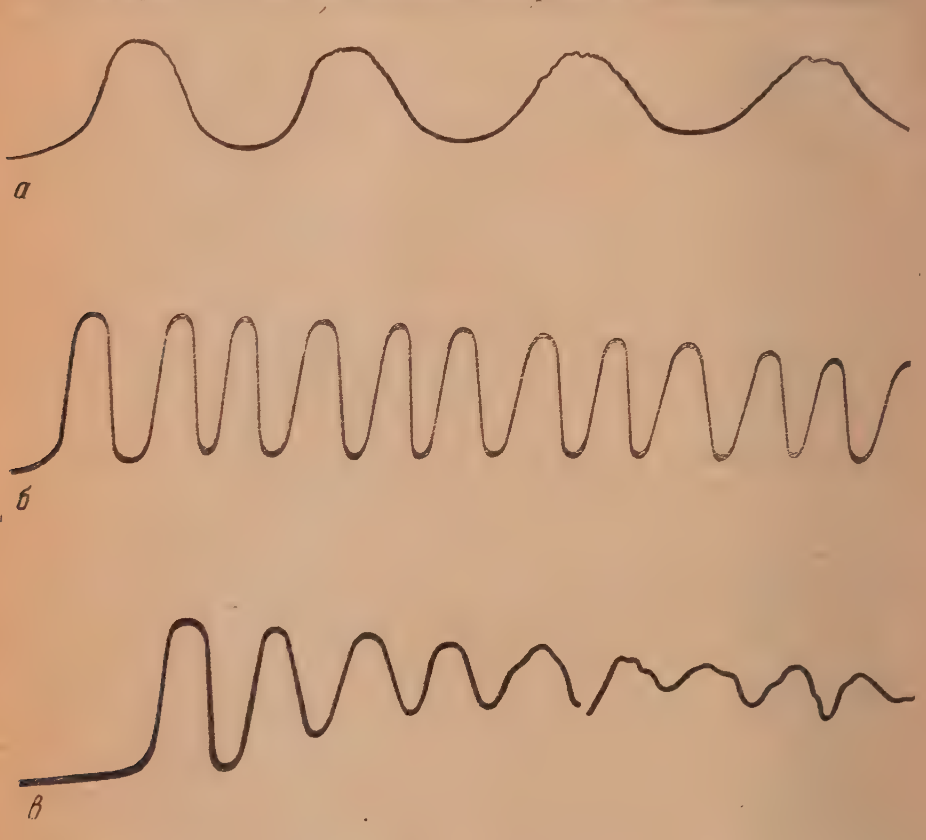


Рис. 3. Изменения потенциала со временем в цинкатном электролите при $D_k = 1—2$ А / дм². Каждая кривая снята в течение 50 сек.

изменения формы осадков от плотности тока, температуры и других факторов наблюдалась нами и при электролизе слабокислых (или нейтральных) цинковых электролитов, а также при выделении других металлов: железа [15], свинца [16], никеля и др. Такие же результаты для различных металлов были получены и другими авторами [17—18].

Эти данные показывают, что полученные закономерности имеют общий характер, а следовательно, и причины возникновения губки при высоких плотностях тока должны быть также общими. Последнее довольно подробно было рассмотрено в работе М. А. Лошкарева, А. М. Озерова и Н. Т. Кудрявцева [12].

Кроме определения зависимости выхода дисперсной фазы осадков от плотности тока и других факторов, в этой работе переход к дисперсным отложениям исследовался (М. А. Лошкарев и А. М. Озеров) также путем измерения поляризации и электрической емкости катода при электроосаждении Cu, Ag, Ni, Co, Cd. На основании данных этих исследований делается общий вывод, что переход от компактных к дисперсным отложениям металлов при высоких плотностях тока связан с резким понижением концентрации разряжающихся ионов в прикатодной пленке, которое наступает при повышении плотности до величины предельного тока диффузии.

Мы полагаем также, что вследствие недостатка ионов у катода отдельные грани кристаллов, прекратившие свой рост, пассивируются и после восстановления необходимой их концентрации на этих гранях возникают новые кристаллы, которые растут также недолго. Чередование процессов роста и пассивирования кристаллов при недостаточной подаче ионов к катоду приводит к тому, что частицы металлов, представляющие собой скопление отдельных мелких конгломератов кристаллов, оказываются непрочно связанными друг с другом и с поверхностью катода. После значительного увеличения поверхности и снижения истинной плотности тока дальнейшее развитие губки продолжается и иногда усиливается влиянием структуры предыдущего слоя — подслоя.

Губка при низких плотностях тока

В отличие от губки 1-го вида губчатые образования при низких плотностях тока (до предельного тока) возникают сначала на отдельных, разрозненных друг от друга местах катода в виде точечных, бугорчатых и рыхлых наростов темного (до черного) цвета, число и размеры которых постепенно увеличиваются (рис 4). Очаги этих наростов становятся заметными только через некоторое время (через 15—20 мин. при $D_k = 0{,}3$ А/дм^2) после начала электролиза. Места первоначальных губчатых образований при повторении опытов (при тех же условиях электролиза) не воспроизводятся. Таким образом, возникновение такой губки носило как бы случайный характер. Как появление, так и дальнейшее развитие губчатого осадка протекают спокойно, без видимого выделения водорода. После удаления губчатых наростов поверхность катода остается светлой, без заметного изменения цинкового подслоя.

Строго определенных зависимостей характера осадка от состава электролита не было установлено. Губка появлялась в различных местах катода как в разбавленных, так и в концентрированных (по цинку и щелочи) растворах при комнатной и повышенной температуре и даже при перемешивании. Можно лишь отметить, что время начала видимого образования губки несколько увеличивалось с повышением концентрации цинка и температуры электролита. Добавки различных органических веществ: декстрин, пептон, гуммиарабик, желатина, клей, альбумин, агар-агар, β-нафтол, фурфурол, сульфированные ароматические соединения, сахара и др. не оказывали заметного влияния на качество осадка. Резко меняется характер осадка (становится плотным, без губки), как уже указывалось, только после добавления к электролиту небольшого количества (доли грамма на литр) солей ртути, олова и свинца [1].

В предыдущем сообщении [2] было показано, что катодная поляризация в цинкатных электролитах имеет преимущественно концентрационный характер, и только очень небольшая часть ее может быть отнесена за счет химической. Добавки ртути, олова и свинца в очень малом количестве, несмотря на явно положительное действие их на структуру осадка, почти не оказывают влияния на катодную поляризацию. Это, а также местный характер образования такой губки (до предельного тока) указывали лишь на то, что механизм действия добавок здесь несколько иной, чем обычно принимаемый [19, 20] для тех добавок, которые оказывают резкое влияние на поляризацию и структуру осадка. Поэтому для выяснения причин образования губки и механизма действия устраняющих ее добавок при низких плотностях тока в цинкатных электролитах нами были проведены дополнительные исследования катодного и анодного процессов.

При этом были обнаружены следующие особенности цинкатных электролитов.

П о т е н ц и а л ы катода со временем электролиза при низких плотностях тока одинаково устойчивы как в электролите с добавками Sn, Pb и

Hg, так и без них. Начало образования губки в электролите без добавок **не связано с каким-либо изменением потенциала.**

Влияние посторонних примесей (загрязнений). Сравнительные опыты по электролизу очень чистых, свободных от карбонатов органических и других загрязнений, цинкатных растворов в обычной и в водородной атмосфере в специальном приборе без каучуковых соединений и растворов специально загрязненных различными органическими и неорганическими веществами (кроме, Pb, Sn и Hg) с анодами из химически чистого цинка дали одинаковые результаты как в отношении характера осадка (губка), так и в отношении катодной поляризации. При этом испытывались также и добавки окислителей: H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, $K_2S_2O_8$, $KMnO_4$ и окислов металлов: Sb_2O_3, WO_3, Bi_2O_3, $Fe(OH)_2$, ZnO, $Zn(OH)_2$ и др.

Влияние материала и обработки катода. Были испытаны катоды из различных металлов: меди, никеля, железа, цинка, олова, свинца с полированной и шероховатой, чистой и грязной поверхностью. В отдельных случаях цинковый катод подвергался предварительной обработке пассиваторами (хромовые растворы).

Результаты этих опытов показали, что на всех катодах, за исключением оловянного и свинцового, губчатые наросты образуются как обычно. На свинцовом и освинцованном катодах образования губки никогда не наблюдалось, даже при загрузке катода под током и при длительном непрерывном электролизе, до 2 час. и больше. Характерно, что и на цинковом катоде после электролиза со свинцовым катодом губка не появлялась в течение нескольких часов.

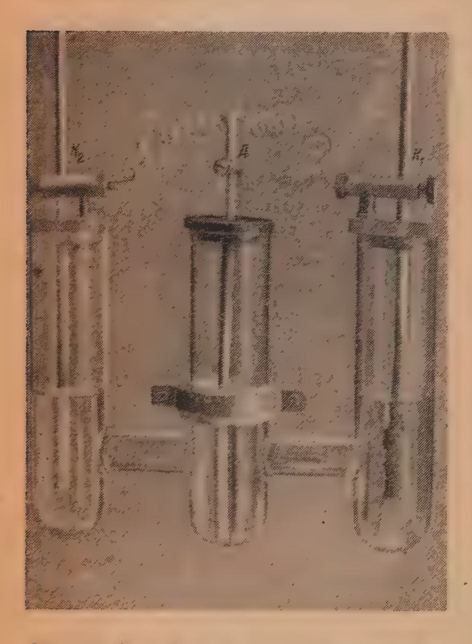


Рис 5. Сосуд для электролиза. A — анод; K_1 — катод с губкой; K_2 — катод без губки после погружения в раствор свинца

Такое влияние свинца можно объяснить лишь тем, что при погружении свинцового катода в щелочной электролит окись свинца, всегда имеющаяся на его поверхности, растворяется, и того количества ионов свинца, которое образуется при этом у катода, достаточно для предупреждения образования губки. Доказательством правильности такого предположения являются результаты специально проведенных опытов по электролизу цинкатных растворов, в которые предварительно погружались полоски чистого свинца на разное время от 0,5 до 30 сек. Во всех случаях, в растворе небольшого объема (около 30 см³) губка не возникала в течение длительного времени (рис. 5) *.

Влияние материала анода. Опыты показали, что в чистых цинкатных растворах, приготовленных химическим способом, электролиз с нерастворимыми (платиновыми и никелевыми), а также железными анодами не дает губки на катоде. Только через большой промежуток времени непрерывного электролиза ($D_k = 0,3$ А/дм²) появлялись отдельные очаги

* Потери свинца после погружения его в электролит соответствовали по данным анализа тому количеству ($\geq 0,01$ г/л) его в растворе, которое необходимо для предупреждения образования губки.

губкообразования в верхней зоне катода у самой границы раздела раствор/воздух. Характерно, что это явление всегда сопровождалось растворением цинка и обнажением основного металла катода (никель) на высоте в несколько миллиметров над уровнем электролита в зоне мениска.

Загрязнения электролита различного рода органическими веществами, окислами и гидратами железа в данном случае также не изменяли характера осадка — не вызывали губкообразования на катоде. В то же время при электролизе тех же растворов с анодами даже из очень чистого (спектрального) цинка губчатые образования возникали, как обычно, по всей поверхности катода. При этом в случае электролиза с разделением анолита от католита диафрагмой видимые очаги губки появлялись лишь на отдельных редко расположенных местах катода в небольшом количестве через очень продолжительное время (несколько часов). При перенесении же катода в анодную часть сосуда (в анолит) губчатые образования возникали очень быстро, через 10—20 мин. после начала электролиза, густо располагаясь по всей поверхности катода.

Такая же разница была обнаружена в характере осадков при электролизе растворов, приготовленных химическим способом и анодным растворением цинка в едкой щелочи.

В связи с этим возникло предположение, что причиной этого явления может быть накопление в растворе дисперсных — коллоидных частиц цинка или частиц неполностью окисленного цинка, образующихся при растворении анодов, подобно тому как образуются тончайшие видимые взвеси анодного шлама, вызывающие во многих гальваностегических процессах дефекты покрытий: шероховатость, шишкообразные наросты, точечные язвы или пятна и иногда губку.

Следующие, приведенные ниже опыты и отдельные наблюдения подтвердили справедливость такого предположения.

1. В цинкатный электролит, приготовленный химическим способом, из которого цинк выделялся на катоде в виде плотной пленки без губчатых образований, была добавлена в одном случае высокодисперсная цинковая пыль, в другом — цинковая губка. При электролизе этих растворов с взвешенными частицами цинка (при D_k = 0,3 А/дм²), через 15—20 мин. после включения тока вся поверхность катода была густо усеяна губчатыми образованиями.

2. Длительное отстаивание и многократная фильтрация раствора через стеклянный фильтр, так же как и разделение анолита от католита стеклянной диафрагмой, приводит к уменьшению губчатых очагов на катоде.

3. Интересны также результаты опытов с погружением Pb в цинкатный электролит, без которого до этого на катоде цинк осаждался в губчатой форме. В данном случае эти опыты проводились с погружением (на 15 сек.) свинца на половину глубины электролита. На рис. 6 показан катод из оцинкованного медного прута в электролите (~30 см³), нижняя половина которого сплошь покрыта губкой, верхняя половина, соответствующая глубине погружения свинца,— плотным, компактным слоем цинка. Такой же результат был получен при электролизе с цинковым катодом (оцинкованная никелевая проволока), погруженным до дна сосуда непосредственно после опыта осаждения цинка на свинцовом катоде, который находился на некотором расстоянии от дна. Отсутствие губки в верхней половине цинкового катода в обоих случаях можно объяснить переходом в раствор небольшого количества ионов свинца, достаточного для устранения причин образования губки на катоде в этой зоне. После перемешивания такого электролита отдельные губчатые образования появлялись через 20—25 мин. (D_k = 0,3А/дм²) по всей поверхности катода, но в значительно меньшем количестве.

4. Если исходить из того, что коллоидные частицы цинка образуются при анодном растворении цинка, то можно ожидать, что при небольшой поляризации анодов (до предельного тока) анодный выход по току, опре-

деляемый по потере веса металла, будет больше теоретически рассчитанного. Приведенные на рис. 7 результаты определений анодных выходов металла по току показывают, что до предельного тока (соответственно малым значениям поляризации) они выражаются очень большими величинами и превышают теоретически возможные величины — они больше 100%. Аноды применялись из химически чистого листового цинка. При плотностях тока, выше предельной, анодный выход по току падает вследствие пассивирования анодов и разряда ионов OH^-. Повышенные значения анодного выхода по току (выше 100%) при плотностях тока, ниже предельных, указывают на то, что наряду с электролитическим растворением цинка во время электролиза протекают другие неэлектрохимические, «побочные» процессы, которые приводят к излишним потерям металла. Такими процессами могут быть химическое растворение цинка и механическое отщепление частиц цинка, вследствие неравномерного растворения анода, подобно тому как образуется видимый шлам на аноде. Так как коррозия химически чистого цинка в щелочном растворе, как показали наши наблюдения, ничтожно мала, то потери цинка происходят, вероятно, в большей степени за счет 2-го побочного процесса, хотя возможно также наличие и обоих процессов. Опытные данные показывают, что потери цинка за счет химической коррозии в растворе едкой щелочи, соответствующем по концентрации $KOH_{своб}$ цинкатному электролиту, в 2—2,5 раза

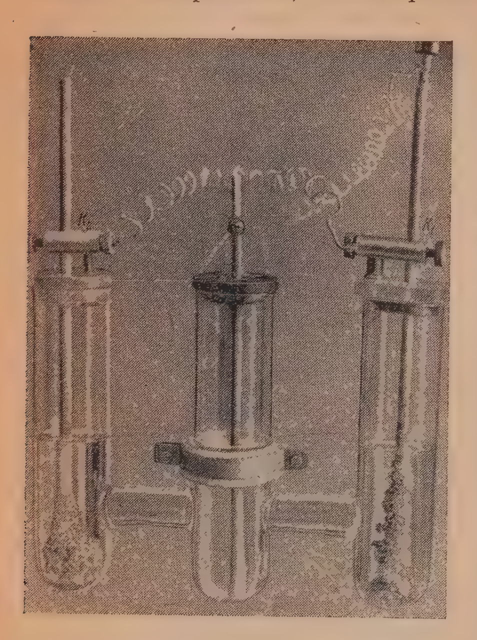


Рис. 6. Опыты с предварительным погружением свинца на половину глубины электролита (слева): K_1 — катод с губкой по всей его поверхности; K_2 — катод с губкой в нижней его половине

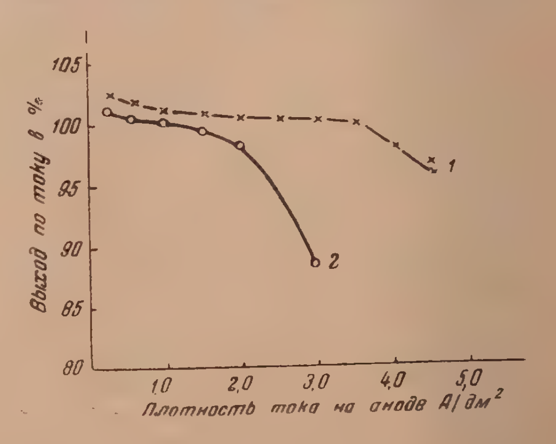


Рис. 7. Анодные выходы по току в цинкатных электролитах: 1—Zn 0,25 N+$KOH_{своб.}$ 2,8—3,2 N + + K_2CO_3 0,24 N; 2 — 0,18—0,2 N + $KOH_{своб.}$ 1,25 N + K_2CO_3 0,15—0,3 N

меньше количества металла, теряемого при электролитическом растворении за счет побочных процессов.

Таким образом, на основании приведенного экспериментального материала можно считать, что причиной возникновения цинковой губки на

катоде при низких плотностях тока (ниже предельных) являются коллоидные частицы цинка или частицы неполностью окисленного цинка. Эти частицы в виде металлических золей, попадая на катод, и дают начало беспорядочному росту на них кристаллов осаждающегося металла.

Как известно, структура поверхности основания при некоторых условиях оказывает большое влияние на структуру осадка. На беспорядочных поликристаллических основаниях, по данным ряда авторов [21], тонкие покрытия состоят из кристаллов, ориентированных подобно кристаллам основания, и, следовательно, они расположены беспорядочно. С увеличением толщины покрытия ориентация приближается к той, которая является характерной для данных условий электролиза. Однако беспорядочный слой металлических кристаллов может сохраняться и при большой толщине слоя, если условия электролиза благоприятствуют развитию данной ориентации. Так как процесс осаждения цинка в цинкатных электролитах при низких плотностях тока протекает при незначительной поляризации, то влияние структуры основания или подслоя на структуру отложения здесь будет сказываться наиболее резко.

С другой стороны, на участках поверхности, где осели коллоидные частицы цинка, как на остриях или выступающих местах катода, должна господствовать и относительно бо́льшая плотность тока. Следовательно, эти места являются наиболее выгодными для преимущественного роста на них металла. В силу того, что построение решетки на этих местах протекает ненормально, и развитие новых кристаллов совершается главным образом в направлении, перпендикулярном к поверхности катода, связанность отдельных кристаллов друг с другом резко понижается. Возможно, что этому способствуют также явления пассивирования отдельных граней кристаллов, вследствие адсорбции каких-либо веществ, затрудняющих передвижение атомов металла и боковой рост кристаллов.

Нам представляется, что частицы цинка, вызывающие губчатые образования на катоде, имеют размеры порядка от 10^{-4} до 10^{-5} мм (несколько миллимикрон). Частицы большего размера, видимые в микроскоп и тем более невооруженным глазом, приставая к катоду, должны вызывать шишковатые наросты, сообщая шероховатость поверхности — явление, обычное в гальваностегии при загрязнении электролита анодным шламом и другими веществами, взвешенными в растворе.

Что касается химической природы описываемых частиц, то, повидимому, в основной массе каждая из них представляет собой чистый цинк. Можно предполагать, что на поверхности каждой частицы образуется несплошная, пористая пленка окиси цинка, которая затем, гидратируясь, переходит в $Zn(OH)_2$ с последующим распадом на положительно заряженный $ZnOH^+$ и отрицательно заряженный OH^-.

Если принять, что коллоидные частицы, вызывающие образование на катоде губки, состоят целиком из окиси или гидроокиси цинка, то против такого предположения возникают следующие существенные возражения. Во-первых, окись цинка и тем более гидроокись цинка в щелочном растворе лучше растворяются, чем цинк, и с повышением концентрации щелочи и температуры электролита эффект губкообразования должен значительно уменьшиться или совсем исчезнуть. Однако в действительности, как указывалось, эти факторы не оказывают такого влияния — образование губки при низких плотностях тока почти не зависит от концентрации щелочи и температуры электролита. Во-вторых, добавка к чистому раствору цинката (в котором губка на катоде раньше не возникала) окиси или гидроокиси цинка в большом избытке, как отмечалось выше, не вызывает образования губки на катоде. В то же время добавка к этому раствору цинковой пыли дает губку по всей поверхности катода. В-третьих, если бы эти частицы являлись окислами цинка, то при всех рассмотренных выше особенностях катодного процесса была бы непонятной и едва ли вообще объяснимой роль добавок свинца, олова и ртути.

Образование в цинкатном растворе коллоидных металлических частиц цинка можно объяснить прежде всего неравномерным растворением цинка на аноде вследствие неоднородности его состава и структуры, а также вследствие различной скорости растворения отдельных граней кристаллов. Последнее должно быть обусловлено неодинаковыми значениями потенциалов растворения отдельных кристаллов и кристаллографических граней [22, 23]. Можно предполагать, что в результате энергетической неоднородности поверхности анода ускоренное растворение отдельных участков или отдельных кристаллографических граней металла приводит к выкрошиванию мельчайших частиц кристаллов и образованию соответствующего коллоидного раствора. С точки зрения этого предположения становится понятным образование цинковой губки, наблюдаемое очень часто и в большом количестве на оцинкованном катоде у поверхности электролита, почти на самой границе раздела раствор/воздух. Некоторые авторы [6—8] объясняют это явление влиянием окиси цинка, которая образуется на катоде вследствие окисления поверхности цинка (в этой зоне) кислородом воздуха. Нами было замечено, что верхняя зона оцинкованного никелевого катода (проволока), покрытая жидкостью за счет мениска, обнажается во время электролиза до основания. Подобное явление разрушения металла можно объяснить образованием пар * дифференциальной аэрации [24], действующих в данном случае наиболее сильно у ватерлинии [25]. В результате действия этих пар цинк растворяется, и наряду с ионами цинка образуются коллоидные частицы цинка, которые, приставая здесь к катоду (по уровню электролита), дают начало росту губчатого осадка.

Дисперсные частицы цинка могут возникнуть в растворе или на поверхности катода также и за счет случайных механических повреждений цинка, сопровождающихся трением поверхности на аноде или оцинкованном катоде. Если в начале электролиза на поверхности цинкового или оцинкованного катода в электролите нанести царапину (стеклом или острием более твердого металла), то губка на этом месте иногда возникает и развивается быстрее, чем в остальных местах. Это указывает на то, что при царапании цинка, как и при всяком резании металла, образуются мельчайшие пылинки — частицы цинка, служащие очагами или зародышами губчатых разрастаний.

Причиной образования цинковой губки на катоде может быть также случайное или вынужденное, временное повышение катодной плотности тока до величины предельного тока на отдельных, выступающих местах рельефной поверхности изделия. На этих местах возникают (при высокой плотности тока) мельчайшие частицы цинка — «губчатые зародыши», способствующие дальнейшему росту губки и после значительного снижения плотности тока. Так, если в цинкатном растворе, который не давал губку, плотность тока повысить до или выше предельного значения, и через несколько секунд после этого продолжать электролиз при низкой плотности тока (ниже предельной), то цинк будет осаждаться по всей поверхности катода в губчатой форме.

Механизм действия добавок Pb, Sn и Hg, устраняющих губку в цинкатных электролитах

Исходя из приведенного выше рассмотрения причин образования цинковой губки на катоде при низких плотностях тока, механизм действия свинца, олова и ртути на характер осадка представляется следующим образом. Цинк в виде мельчайших частиц, попадая в раствор, содержащий

* Возможно также образование и действие в этой зоне гальванопары между цинком и покрываемым металлом.

менее электроотрицательные ионы другого металла, вытесняет последний и сам переходит в раствор. Таким образом, происходит полное окисление коллоидных частиц цинка с переходом их в раствор в состояние ионов и выделение свинца, олова и ртути в металлическом виде. В том, что последнее действительно имеет место, легко убедиться на грубом опыте, добавив к цинкатному раствору, содержащему ионы свинца, небольшое количество цинковой пыли или цинковой стружки — при этом весь свинец, присутствующий в растворе, окажется вытесненным количественно. Равновесные потенциалы свинца и цинка в щелочном растворе при одинаковой концентрации ($\sim$0,25 N) отличаются больше чем на 0,5 V: в первом случае он составляет около — 0,6 V, во втором около — 1,2 V.

Н. А. Изгарышевым и сотрудниками [26] была показана высокая активность цинкового порошка при вытеснении свинца из азотнокислых растворов. В то время как в растворах азотнокислых солей кадмия и цинка цинковый порошок вызывает восстановление нитрата иона NO_3' до нитрита NO_2', причем кадмий совсем не выделяется, свинец из раствора $Pb(NO_3)_2$ выделяется нацело и восстановление нитрат-иона не происходит вплоть до полного выделения свинца. Таким образом, свинец вытесняется цинком (окисляет цинк) настолько энергично, что восстанавливающее его действие на нитрат-ион (или окисление цинка нитрат-ионом) не может конкурировать с этим процессом.

Исчезновение губки после кратковременного погружения свинца или при погружении свинцового катода объясняется, повидимому, тем, что окись свинца, всегда присутствующая на поверхности металла, растворяется в щелочи, и образующиеся ионы свинца восстанавливаются до металла цинковыми частицами. В свою очередь, металлический свинец в мелкораздробленном виде, окисляясь, снова переходит в раствор, и, таким образом, он расходуется главным образом за счет электролитического выделения на катоде совместно с цинком. Этим и объясняется, очевидно, длительное действие добавки свинца, несмотря на незначительное содержание ее в растворе. Большой избыток свинца в электролите, превышающий 0,05 г/л, приводит к образованию на катоде свинцовой губки в результате электролитического выделения или контактного вытеснения свинца цинком.

Так как равновесный потенциал олова по сравнению со свинцом меньше отличается от потенциала цинка в щелочном растворе ($e_{Sn/Sn''''}, N$ KOH $\approx$ $\approx$ — 0,95V), то и эффект действия добавки олова слабее, чем свинца. Как указывалось выше, необходимая концентрация олова в растворе для предупреждения образования цинковой губки должна быть примерно в 10–15 раз больше (Sn = 0,25 — 0,5 г/л; Pb = 0,015 — 0,05 г/л). Что касается ртути, то высокий эффект ее действия, несмотря на малую растворимость ртутных солей в щелочном растворе, объясняется также большой разностью потенциалов цинка и ртути ($e_{Hg/HgO}, N$ KOH $\approx$ 0,11V). При наличии достаточного количества взвешенной окиси ртути концентрация ионов последней всегда поддерживается постоянной за счет равновесия.

Губчатые осадки при низких плотностях тока в других электролитах

Установленный для цинкатных электролитов механизм образования губчатых осадков на катоде при низких плотностях тока применим также и для объяснения причин образования губки при электроосаждении: цинка из слабокислых, почти нейтральных растворов (pH$\approx$6) сернокислого или хлористого цинка, меди и никеля из кислых растворов на изделиях из цинка и цинкового сплава, олова из станнатных растворов в присутствии ионов двухвалентного олова и др.

При длительном непрерывном электролизе слабокислых почти нейтральных растворов $ZnSO_4$ или $ZnCl_2$ с низкими плотностями тока, как в верхней зоне так и в других местах катода, возникают местные губчатые наросты. Со временем электролиза эти наросты разрастаются в сплошную губчатую массу, закрывающую всю поверхность катода. Это явление можно объяснить, во-первых, накоплением в растворе коллоидных частиц цинка, поступающих с анодной поверхности; во-вторых, образованием таких частиц в верхней зоне электролита за счет действия пар дифференциальной аэрации.

Зародышами губчатых образований на катоде могут быть также дисперсные частицы другого, более электроположительного металла, контактно вытесняемого цинком из электролита, содержащего ионы этого металла. Так, например, в слабокислом цинковом электролите, содержащем заметное количество (0,1 г/л и выше) примесей Cu, As, Sb и др., на катоде образуется сплошная черная губчатая масса уже в самом начале электролиза. Так как разница в потенциалах этих металлов достаточно большая, то контактное вытеснение их цинком происходит даже тогда, когда цинковый или оцинкованный катод погружается под током, т. е. когда он уже немного поляризован. Образующаяся губка этих металлов, повидимому, способствует дальнейшему росту осадка в губчатой форме при электролизе, если условия последнего не препятствуют развитию соответствующей ориентации кристаллов *.

Из гальваностегической практики известно также, что нельзя получить плотные осадки меди и никеля из обычных сернокислых электролитов на цинковой основе — изделия из цинка или цинкового сплава. Цинк при погружении в эти электролиты контактно вытесняет медь и никель (как более благородные металлы) в дисперсной губчатой форме, что приводит к неплотному приставанию электролитического осадка из этих металлов и служит началом дальнейшего развития медной или никелевой губки по поверхности катода.

Выводы

1. Изучены условия и причины возникновения губчатых осадков на катоде как при высоких, так и при низких плотностях тока. Наиболее подробно рассмотрен этот вопрос при электролизе щелочных нецианистых (цинкатных) электролитов, для которых губка является характерной, обычной формой осадка.

Установлено, что при электролизе цинкатных растворов без специальных добавок на катоде возникают губчатые образования двух видов: 1) сплошная губка по всей поверхности катода в области предельного тока и 2) местные губчатые наросты, образующиеся при плотностях тока, ниже предельных, которые возникают на поверхности катода через некоторое время после начала электролиза и развиваются на ней постепенно.

2. Образование губчатой формы осадков при высоких плотностях тока объясняется резким понижением концентрации разряжающихся ионов в прикатодной пленке и связанными с этими затруднениями роста кристаллов и их пассивированием.

3. Для объяснения причин возникновения местных губчатых наростов цинка при низких плотностях тока высказано предположение, что в щелочном электролите при растворении цинковых анодов образуются коллоидные частицы цинка или частицы неполностью окисленного цинка. Эти частицы в виде металлических золей переносятся на катод и дают начало беспорядочному росту на них кристаллов осаждающегося металла.

4. Дано объяснение механизма действия добавок свинца, олова и ртути, по которому цинк в виде мельчайших частиц, попадая в раствор,

* Исследование этого вопроса продолжается

содержащий менее электроотрицательные ионы другого металла, вытесняет последний и сам переходит в раствор. Таким образом происходит полное окисление частиц цинка с переходом их в раствор в состояние ионов и выделение свинца, олова и ртути в металлическом виде.

5. Установленный для цинкатных растворов механизм образования губки на катоде при низких плотностях тока применим также и для объяснения причин перехода плотных отложений в губчатую форму при электроосаждении цинка из нейтральных растворов, а также при выделении других металлов.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
3. II. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Т. Кудрявцев и А. А. Никифорова, Коррозия и борьба с ней, № 5—6, 1940.
2. Н. Т. Кудрявцев, Журн. физ. химии, 23, 849, 1949.
3. Ю. В. Баймаков, Электролитическое осаждение металлов, Химтеоретиздат, 1925.
4. M. Kiliani, Berg.- u. hüttenmännische Ztg., 251, 1883.
5. В. Энгельгардт, Электрометаллургия водных растворов, перев. с нем., Химтеоретиздат, 1937, стр. 273.
6. F. Mylius u. O. Fromm, Zeit. f. anorg. Chem., 9, 158, 1895.
7. О. К. Кудра, Исследование катодных процессов, 1941
8. О. К. Кудра и К. Н. Иванов, Журн. физ. химии, 6, 469, 824, 1935.
9. О. К. Кудра, Журн. физ. химии, 5, 121, 1935.
10. F. Foerster u. O. Günther, Zeit. f. Elektroch,. 5, 16, 1898; 6, 301, 1899.
11. W. Sebborn, Trans, Farad. Soc., 29, 285, 1936.
12. М. А. Лошкарев, А. М. Озеров и Н. Т. Кудрявцев, Журн. прикл. химии, 22, 294, 1949.
13. Н. Т. Кудрявцев, ДАН, 72, 93, 1950.
14. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд. АН СССР, 1950.
15. Н. Т. Кудрявцев и Е. А. Терешкович, Журн. прикл. химии, 22, 1298, 1949; Н. Т. Кудрявцев, Новости техники, НКТП, 171, 1932.
16. Н. Т. Кудрявцев и Е. А. Терешкович, Журн. прикл. химии, 23, 6, 1950.
17. О. А. Есин и Л. Г. Левиан, Труды Уральского института им. С. М. Кирова, Сб. 24, стр. 28, 1947.
18. А. И. Левин, там же, Сб. 24, стр. 125, 1947.
19. Н. А. Изгарышев и П. С. Титов, Журн. русского физ.-хим. об-ва, 49, 573—595, 1917.
20. М. А. Лошкарев, Докторская диссертация, 1948 (ИФХ, АН СССР); М. А. Лошкарев и А. Крюкова, Журн. физ. химии, 23, 209, 1949, М. А. Лошкарев, М. Кривцов и А. Крюкова, там же, 23, 221, 1949.
21. G. J. Finch, H. Wilman a. L. Jang, Discuss. Farad. Soc., N 1, 1947.
22. В. А. Ройтер, Е. С. Полуян и В. А. Юза, Журн. физ. химии, 13, 805, 1939.
23. Г. С. Воздвиженский, Труды Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Изд-во АН УССР, 1949, стр. 80—88.
24. Г. В. Акимов. Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат.
25. Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Научн.-техн. изд. литературы по черной и цветной металлургии, перев. с англ., 1941, 1946, стр. 217. стр. 230, 240 и 377.
26. Н. А. Изгарышев и И. А. Миркин, Сборник статей «Борьба с коррозией — борьба за металл», Госплан СССР и НИС НКТП, 1935, стр. 16—24; Н. А. Изгарышев и А. Н. Григорович, там же, стр. 25—33.

СТРУКТУРА МЕТАЛЛА И СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ С ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

Г. В. Акимов и О. Г. Дерягина

Хорошо известно, что примеси в металле могут сильно влиять на скорость коррозии с водородной деполяризацией. Если примеси в металле влекут за собой появление фазы, обладающей более положительным потенциалом, то участки этой фазы будут играть роль катодов. Эффективность катодов вообще будет тем выше (и, следовательно, ускорение коррозии тем значительнее), чем ниже перенапряжение водорода на участках новой фазы или, иначе говоря, чем слабее катодная поляризуемость фазы в данных условиях. Будет влиять также и величина участков новой фазы; уменьшение величины отдельных включений новой фазы до некоторого предела будет влиять в сторону увеличения скорости коррозии [1].

Принято считать, что если коррозионный процесс идет с кислородной или с окислительной деполяризацией, то примеси в металле и вообще структурная неоднородность металла мало или совсем не влияют на скорость коррозии [2].

Однако экспериментальных работ, непосредственно или косвенно касающихся этого вопроса, в литературе относительно мало.

Кинг и Браверман [3], исследуя скорость растворения вращающихся электродов в разбавленных кислотах с добавкой KNO_3, нашли, что скорость растворения чистого и спектрально-чистого цинка в этих средах примерно одинакова. Кроме того, оказалось, что скорости растворения трех разных металлов (Zn, Cd и Mg) в одной и той же среде мало отличаются друг от друга. Данные Кинга и Бравермана приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коррозия вращающихся образцов в кислотах с добавкой 0,05 *M* KNO_3. Скорость вращения образцов 4000 об/мин.

(В миллиэквивалентах на 1 см² за 4 мин.) [3]

Металл	0,7*M* HCl +0,5*M* KNO_3	0,03 *M* CH_3COOH +0,05 *M* KNO_3
Магний	0,094	0,124
Кадмий	0,0 6	0,094
Цинк химически чистый	0,084	0,128
Цинк спектрально чистый	0,080	0,109

Совпадение скоростей коррозии для разных металлов авторы объясняли тем, что скорость коррозии контролируется только скоростью диффузии коррозионного агента к корродирующей поверхности [3].

На независимость скорости коррозии цинка различной чистоты в окислительной среде указывают также Тамман и Нейберт [4], которые изучали влияние благородных примесей (Cu, Ag) на коррозию цинка в растворе персульфата аммония. Их данные приведены в табл. 2. Здесь скорость коррозии цинка в присутствии серебра и меди даже несколько уменьшается по сравнению со скоростью коррозии чистого цинка. Параллельно приводятся скорости коррозии тех же образцов в 0,5 *N* HCl — неокислительной среде. Скорость коррозии в этом случае заметно увеличивается с введением примесей.

В азотной кислоте, как указывает Сир [5], слабо загрязненный цинк растворяется вдвое медленнее, чем цинк высокой чистоты.

В табл. 3 мы приводим данные Ричардсона о коррозии железа в кислотах [6]. Полученные им результаты показывают, что в азотной кислоте чугун корродирует даже несколько медленнее, чем чистое железо, тогда как в HCl и в H_2SO_4 скорость чугуна во много раз больше, чем чистого железа.

Таблица 2

Коррозия цинка в 0,5 N HCl и 10% $(NH_4)_2S_2O_8$ за 10 мин. [4]

	10% $(NH_4)_2 \cdot S_2O_8$ мг/см²	0,5 N HCl см², выделившегося водорода
Zn (Кальбаум) . . .	52	1,2
Zn+0,1% Ag	48	1,7
Zn+1% Ag	45	2,0
Zn+0,1% Cu	49	2,0
Zn+1% Cu	46	52,

Как показали Хеллинг и Нейнциг, алюминий 99,98% в растворе NaCl с добавкой перекиси водорода корродирует значительно быстрее, чем алюминий высокой чистоты [7]; также и в азотной кислоте алюминий высокой чистоты более устойчив, чем алюминий 99,77 (0,09% Fe) [8].

В работах В. П. Мошовец и А. З. Ляндриц [9] найдено, что чистый свинец в 7 N H_2SO_4 более коррозионно стоек, чем сплав свинца с сурьмой. Это же было подтверждено работами Б. Н. Кабанова и Е. В. Криволаповой [10].

Некоторые авторы пытались объяснить малую зависимость скорости коррозии в окислительных средах от чистоты металла тем, что в данном случае процесс растворения металла носит чисто химический характер [4].

Г. В. Акимов процесс коррозии, идущей с окислительной деполяризацией, объясняет с точки зрения теории микроэлементов [11]. Во-первых, как отмечает Г. В. Акимов, процесс коррозии с окислительной деполяризацией может определяться в равной степени как скоростью катодных, так и анодных реакций. Тогда увеличение площади катодной фазы (площадь анодной фазы соответственно уменьшается, так как $F_K + F_A = \text{const}$ для данного образца) существенно не изменит величины максимальной силы тока микроэлемента, а значит, и скорость коррозии.

Таблица 3

Скорость коррозии железных образцов (площадью 15 см²) в кислотах [6]

Образец	1 N HCl г/час	1 N H_2SO_4 г/час	1 N HNO_3 г/час
Железо	0,12	0,76	34,2
Чугун	8,7	8,9	22,2

Если площадь анодных участков мала по сравнению с катодными (например, катодом является окисная пленка на металле, а анодом — поры в пленке), а количество окислителя в растворе велико, то скорость коррозионного процесса будет определяться скоростью анодных реакций. Дальнейшее увеличение катодных участков может привести даже к уменьшению скорости коррозии.

С другой стороны, может быть разным характер катодных и анодных участков в случае коррозии с водородной и окислительной деполяризацией. Тогда увеличение площади участков, являющихся катодными при коррозии, идущей с водородной деполяризацией, не изменит скорости коррозии, идущей с окислительной деполяризацией, так как в последнем случае катодные участки будут иные.

Наконец, если процесс коррозии идет с кислородной деполяризацией и скорость его определяется диффузией кислорода, то, как показал Н. Д. Томашов [12], увеличение площади катодных участков за счет введения примесей может и не сказаться на изменении скорости коррозии вследствие того, что при увеличении числа катодов пути диффузии кислорода накладываются друг на друга. Поэтому дальнейшее увеличение числа катодов не будет увеличивать скорости коррозии, так как все возможности

усвоения поступающего в систему кислорода уже используются и при малом числе катодов.

Мы поставили своей задачей провести систематическое исследование влияния примесей в металле на скорость коррозии для тех случаев, когда коррозия идет с окислительной деполяризацией, для ряда металлов и в нескольких окислительных средах.

МЕТОДИКА

Исследование мы построили таким образом, что сравнивалась коррозионная стойкость чистого металла и сплава на основе этого металла, имеющего гетерогенную структуру. При этом второй компонент выбирался таким, чтобы можно было ожидать фазу, обладающую относительно низким значением перенапряжения для реакций разряда ионов водорода и восстановления окислителя.

Таким образом, рядом с химически чистым алюминием испытывались сплавы Al — Fe 1% (структура: Al + включение Al_3Fe) и Al — Cu 4% (дуралюмин; структура твердый раствор + включение $CuAl_2$).

Параллельно с химически чистым железом испытывалось железо «Армко» (структура: Fe + Fe_3C) и чугун [структура Fe, Fe_3C + C (графит)]; и далее: чистый цинк и соответственно сплав Zn — Fe 1% (структура: Zn + включение $FeZn_7$); кадмий и соответственно Cd — Cu 0,5% (структура: Cd + эвтектика Cd + $CuCd_2$); медь и сплав Cu — Au 0,5% (структура: твердый раствор и $CuAu_3$ *); свинец и сплав Pb — Ag 0,5% (структура свинец + эвтектика Pb + Ag). Микроструктуры металлов и сплавов приведены на рис. 1—5.

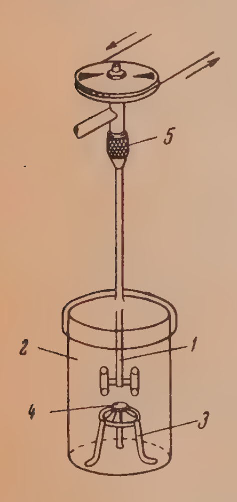


Рис. 6. Сосуд для определения скорости коррозии металла. *1* — стеклянная мешалка, впаянная в крышку; *2* — стаканчик; *3* — стеклянная подставка; *4* — образец; *5* — металлическая часть мешалки

Растворы для испытаний были приготовлены на реактивах высшей чистоты. Кислоты были со следами железа ($Fe<0,0005\%$), соли перекристаллизовывались. Высокая чистота реактивов была необходима, чтобы избежать появления дополнительных катодов на чистых металлах за счет выделения примеси из раствора на металле.

Скорость коррозии определялась по потере веса образца. Так как образцы были малых размеров, взвешивание производилось на микровесах. Опыты производились при умеренном перемешивании (200—240 об/мин.) и в большом объеме раствора: 100 мл раствора на 1 см² поверхности образца (чтобы избежать изменения концентрации).

Сплавы изготовлялись в тигельной печи в корундизовых тиглях под соответственно подобранным флюсом (за исключением сплава Al — Fe, так как в этом случае при плавке под флюсом получается сильно пористый сплав). После растворения второго компонента тигель вынимался из печи и расплав выливался в кварцевую форму. Сплав Cu — Au охлаждался в тигле вместе с печью.

Для испытаний образцы были изготовлены в виде дисков диаметром 5—7 мм и 1,5—2 мм высотой так, чтобы полная поверхность образца была около 100 мм². Мы стремились к возможно малым размерам образцов, так как увеличение поверхности последних приводило к очень большим расходам реактивов и дорогостоящих металлов высокой чистоты.

Перед опытом вся поверхность образца шлифовалась на сукне корундовыми порошками различных номеров; затем образцы обезжиривались спиртом, сушились фильтровальной бумагой и выдерживались в эксикаторе в течение 12—20 час., после чего взвешивались.

Опыты велись в стаканчиках с крышечками, в которые были впаяны мешалки (рис. 6). Образцы при помощи стеклянного пинцета помещались в стаканчик на подставку так, чтобы поверхность соприкосновения образца с подставкой была минимальной (в трех точках). Одновременно ставилось 4—6 опытов. После опыта образцы промывались дестиллированной водой, спиртом, сушились фильтровальной бумагой, опять выдерживались 12—20 час. в эксикаторе, а затем взвешивались.

* В сплаве медь — золото присутствует также закись меди.

Алюминий

Сплав Al + 1% Fe

Дуралюминий

Рис. 1. Микроструктура алюминия и алюминиевых сплавов (× 285)

Fe высокой чистоты

Fe - армко

Чугун

Рис. 2. Микроструктура чистого железа, железа Армко (× 400) и чугуна (× 285)

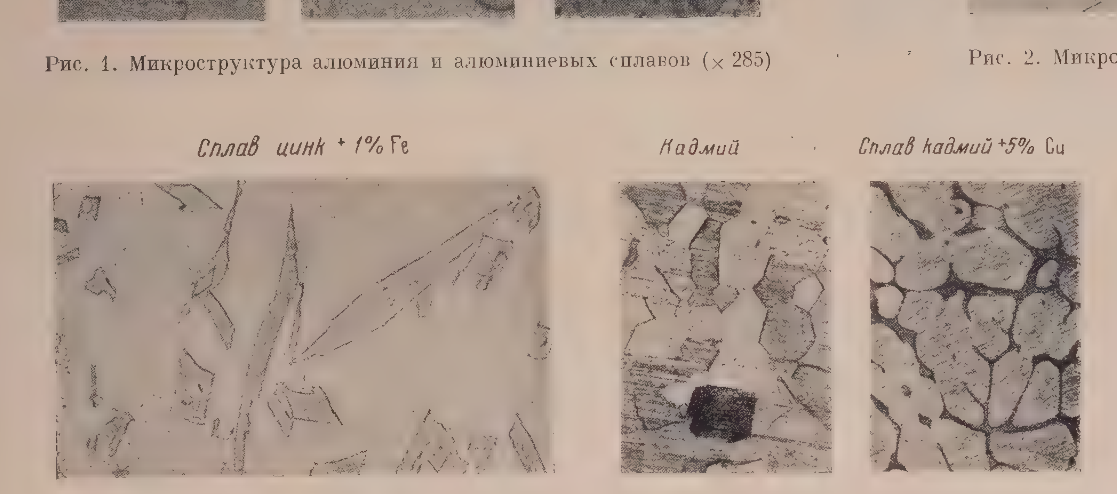


Рис. 3. Микроструктура сплава цинка с 1% железа (× 285)

Рис. 4. Микроструктура кадмия и сплава кадмия с 0,5% меди (× 85)

Рис. 5. Микроструктура свинца и сплава свинца с 0,5% серебра (× 285)

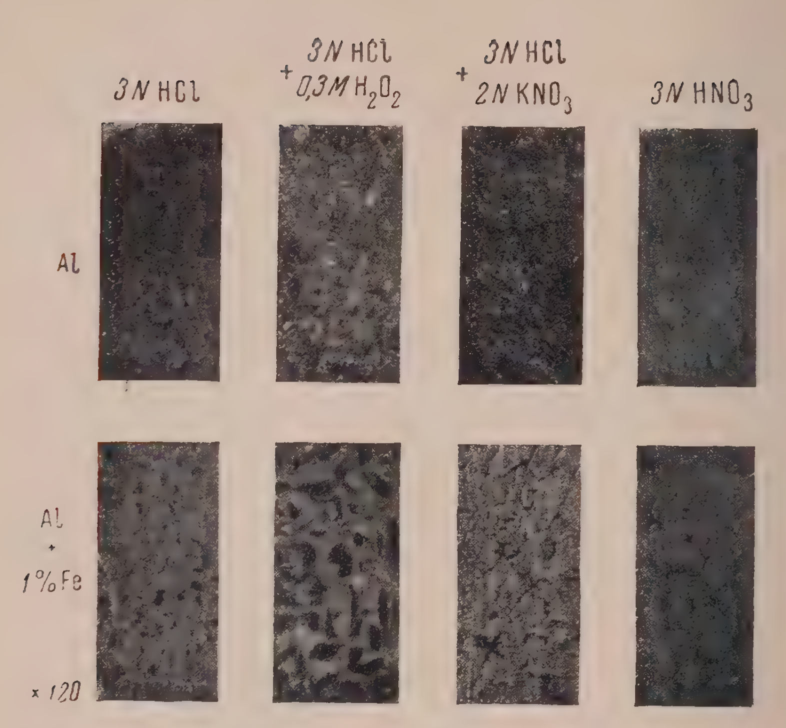


Рис. 7. Структуры коррозии для алюминия и сплава алюминия с 1% железа после коррозии в разных средах (× 120)

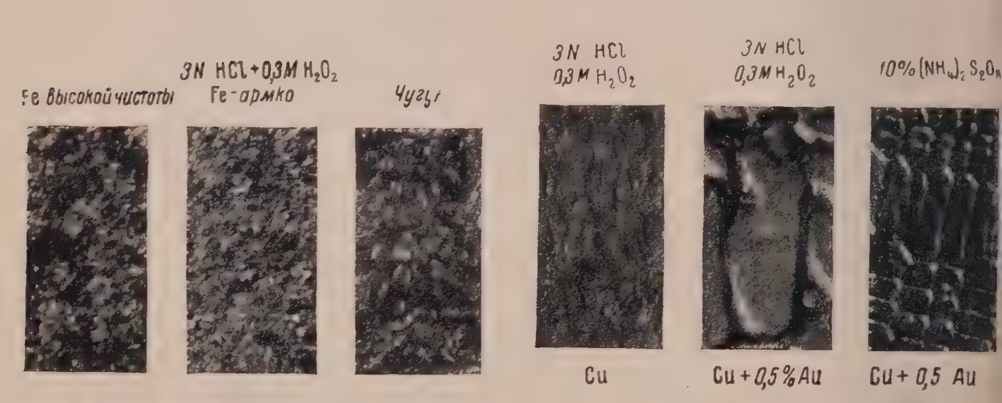


Рис. 8. Структуры коррозии для чистого железа, железа Армко и чугуна после коррозии в растворе $2N$ HCl + 0,3 M H_2O_2 (× 120)

Рис. 11. Структуры коррозии для меди и сплава меди с золотом после коррозии в $3N$ HCl + 0,3 M H_2O_2 и 10% $(NH_4)_2S_2O_8$ (×120)

В случае, если образцы покрывались нерастворимыми продуктами коррозии, последние снимались соответствующими растворами [1]:

для Al и его сплавов 5% $HNO_3 + 1\%$ $K_2Cr_2O_7$;
» Fe » » » 10% $H_2SO_4 + 0,1\%$ As_2O_3;
» Zn » сплава Zn — Fe $NH_4CH_3CO_2$ насыщенный;
» Cd » » Cd — Cu $NH_4CH_3CO_2$ насыщенный;
» Cu » » Cu — Au 7% H_2SO_4;
» Pb » » Pb — Ag $NH_4CH_3CO_2$ насыщенный.

В качестве окислительных коррозионных сред были взяты следующие растворы: 3 *N* HCl + 0,3 *M* H_2O_2; 3 *N* HCl + 2 *N* KNO_3; 3 *N* HNO_3; 0,5 *N* KJ + 0,2 *N* J_2; 10 % $(NH_4)_2S_2O_8$; 3 % NaCl + 0,3 *M* H_2O_2; 3 % NaCl без перемешивания с естественной диффузией кислорода из воздуха.

Для сравнения испытания были проведены в типичной неокислительной среде — 3 *N* HCl.

В каждом растворе проводилось не менее четырех опытов, за исключением 3 % NaCl с естественной диффузией кислорода, где было проведено по одному опыту для каждого образца. Испытания велись при комнатной температуре без термостатирования в течение 5, 15 и для некоторых образцов 30 мин. Испытания велись короткое время, так как скорость растворения наших образцов в вышеуказанных растворах была велика.

Образцы после испытаний просматривались под микроскопом и фотографировались. Вид поверхности образцов после коррозионных испытаний в соответствующем растворе показан на рис. 7—11 (все фотографии сделаны после 5-минутных испытаний).

Испытания в 3*N* HCl

Исходным раствором, с которым мы сравнивали все полученные нами результаты, была взята 3 *N* HCl — типичная неокислительная среда, где коррозионный процесс идет с водородной деполяризацией.

В этом растворе мы провели лишь по два опыта для каждого образца (5- и 15-минутные испытания).

В табл. 4 даны полученные нами значения скорости коррозии образцов в HCl.

Таблица 4

Скорости коррозии образцов в растворе 3 *N* HCl (в мг/см²/мин.), температура 21—24°

Образец	Скорость коррозии для 5-мин. испытаний	Скорость коррозии для 15-мин. испытаний	Образец	Скорость коррозии после 5-мин. испытаний	Скорость коррозии после 15-мин. испытаний
Al	0,01	0,002	Cd	0,04	0,04
Al—Fe	0,33	0,25	Cd—Cu	0,03	0,04
Дуралюмин	0,012	0,09			
Fe	0,014	0,01	Cu	0	0
Fe Армко	0,02	0,01	Cu—Au	0	0
Чугун	0,06	0,07			
Zn	0,52	0,47*	Pb	0,11	0,05
Zn—Fe	38,6	28,7**	Pb—Ag	0,14	0,05

* После 10-мин. испытаний.
** После 5-мин. испытаний.

Полученные нами данные по скорости растворения железа в соляной кислоте значительно отличаются от данных других авторов. Так, например, Пальмаэр получил увеличение скорости коррозии от железа к чугуну в 100 раз, Ричардсон 70 раз (табл. 5). В нашем случае скорость коррозии железа в зависимости от наличия примесей увеличивается в 5—6 раз.

Мы получили, что скорость растворения кадмия и сплава Cd—Cu, свинца и сплава Pb — Ag соответственно одинакова. Возможно, это следует объяснить тем, что мы вели очень короткие опыты.

Таблица 5

Влияние чистоты железа на коррозию в 1 N HCl

Материал	Максимальная скорость выделения водорода в 1 мин. см³/см²	Потеря в весе г/час на 15 см² поверхности	Автор
Электролитическое железо, отожженное в H_2 (C—0,01%)	0,00149	—	Пальмаэр*
Мягкое железо, отожженное в H_2 (C—0,02%)	0,00187	—	»
Отожженная мягкая проволока (C—0,11%)	0,018	—	»
Серый чугун (C—0,82%)	0,145	—	»
Мартеновское чистое железо	—	0,12	Ричардсон [6]
Серый чугун	—	8,7	То же

* Данны взяты у Эванса «Коррозия пассивности и защита металлов», 1941

Испытания в 3N HNO_3

По Эвансу [13] при коррозии металлов в HNO_3 на катодных участках будут проходить следующие реакции:

$$1.\ NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O;$$

$$2.\ NO_2 + e \rightarrow NO_2^-;$$

$$3.\ NO_2^- + 2H^+ + e \rightarrow NO + H_2O.$$

При этом восстановление NO^- (3-я реакция) в зависимости от корродирующего металла может идти и до гидроксиламина, аммиака или азота.

Образцы в HNO_3 испытывались не более 5 мин., так как коррозия шла очень интенсивно. Кроме 5-минутных испытаний мы делали такие опыты: взвешенный образец погружался в кислоту на 1 мин., высушивался, выдерживался в эксикаторе и взвешивался; затем тот же образец погружался снова на 1 мин. в HNO_3, снова после высушивания взвешивался и т. д. до 5 раз (суммарное время нахождения образца в HNO_3 — 5 мин.). Такие опыты ставились с целью изучения кинетики растворения металла в данной среде. Следовало бы ожидать, что при последующем испытании уже прокорродировавшего образца скорость коррозии увеличится. Однако мы получили обратное: скорости коррозии при последующих погружениях несколько уменьшаются. (Правда, эти изменения весьма незначительны, почти в пределах ошибки опыта.)

Как видно из табл. 6, скорость коррозии металлов в 3 N HNO_3 практически не меняется при введении примесей.

Таблица 6

Скорость коррозии образцов в 3 N HNO_3 в мг/см²/мин. Температура опыта 22—24°

Образец	Убыль в весе после испытания в течение 1 мин.	Убыль в весе после 2-го погружения на 1 мин.	Убыль в весе после 3-го погружения на 1 мин.	Скорость коррозии после 4-го погружения на 2 мин.	Скорость коррозии после 5-минутных испытаний
Al	0,08	0,06	0,04	0,01	0,04
Al—Fe	—	0,02	0,05	0,01	0,001
Дуралюмин	0,08	0	—	0,02	0,001
Fe	11,7	12,8	11,7	11,2	9,4
Fe Армко	10,6	9,4	7,7	7,8	7,7
Чугун	11,3	6,5	7,7	5,6	7,8
Zn	31,4	27,8	22,8	26,7	26,9
Zn—Fe	31,4	29,3	28,6	27,7	26,6
Cd	62,2	55,6	50,3	44,1	55,7
Cd—Cu	59,2	35,3	44,8	43,5	23,7
Cu	0,1	0	0	0	0,01
Cu—Au	0,03	0,01	0	0	0,01
Pb	1,85	1,62	1,35	1,28	1,10
Pb—Ag	2,41	2,14	1,77	1,34	1,10

Раствор $3N$ HCl + $2N$ KNO_3

Можно предположить, что катодные реакции при коррозии металлов в растворе HCl + KNO_3 будут подобны реакциям, идущим при коррозии в HNO_3.

Действительно, при коррозии цинка и кадмия наблюдалось бурное выделение окислов азота. Однако коррозия алюминия и железа в этом растворе шла с выделением водорода (при коррозии алюминия одновременно с водородом, в небольшом количестве, выделялись окислы азота). Возможно, что выделение водорода при коррозии в HCl + KNO_3 зависит от величины его перенапряжения на металле. Поэтому для цинка и кадмия, где перенапряжение водорода сравнительно велико, обнаружить водород не удалось, в то время как при коррозии алюминия и железа (перенапряжение водорода ниже) выделяется водород.

Таблица 7

Скорости коррозии образцов в растворе $3N$ HCl+$2N$ KNO_3 (в мг/см²/мин.). Температура опыта 21—22°

Образец	Скорости коррозии образцов при следующем времени испытания (минуты):						
	3		5		15		30
Al			0	0,003	0,003	0,005	—
Al—Fe			0,018	0,03	0,02	0,03	—
Дуралюмин			0,002	0,03	0,03	0,005	—
Fe			0,06	0,04	0,06	—	0,06
Fe Армко			0,03	0,03	0,04	—	0,03
Чугун			0,06	0,07	0,07	—	0,09
Zn	57,7	52,9	56,1	68,2	—	—	—
Zn—Fe	109,8	71,7	114,8	—	—	—	—
Cd			8,3	—	8,0	7,7	—
Cd—Cu			32,6	—	23,4	21,6	
Cu			0,002	0,008	0,003	—	0,002
Cu—Au			0,002	0,008	0,002	—	0,002
Pb			0,3	0,3	0,5	—	0,3
Pb—Ag			0,3	0,3	0,4	—	0,2

В табл. 7 даны значения скорости коррозии образцов в растворе HCl + + KNO_3.

Как видно из таблицы, в случае коррозии алюминия, цинка, кадмия скорость коррозии заметно увеличивается в присутствии примесей. Коррозия остальных металлов не зависит от примесей.

Раствор $3N$ HCl + $3M$ H_2O_2

В этом случае коррозионный процесс идет с деполяризацией молекулами H_2O_2:

$$H_2O_2 + 2e + 2H^+ \rightarrow 2H_2O. \qquad (a)$$

Кроме того, на поверхности металла идет разложение перекиси водорода:

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + {}^1/_2\, O_2.$$

Кислород в присутствии перекиси водорода не является деполяризатором, так как катодная реакция (а) идет при более положительном потенциале, чем реакция восстановления кислорода:

$$^1/_2\, O_2 + 2e + 2H_2O \rightarrow 2OH^-.$$

Таблица 8

Скорости коррозии металлов в растворе 3 N HCl+0,3 M H_2O_2 в мг/см²/мин. Температура опытов 22°

Образец	Скорости коррозии в мг/см²/мин				
	5-минутн. испытания		10 мин.	15 мин.	
Al	0,16	0,09	—	0,09	0,05
Al—Fe	1,7	—	—	—	—
Дуралюмин	1,1	1,4	—	3,9	4,1
Fe	2,5	2,0	—	2,5	2,2
Fe Армко	2,9	2,0		3,0	2,7
Чугун	2,3	2,3		3,0	2,7
Zn	5,5	4,5	5,8 5,5	—	—
Zn—Fe	27,8	44,4	—	—	—
Cd	8,2	7,3	—	7,5	8,8
Cd—Cu	8,8	8,6		8,8	7,8
Cu	7,2	4,7		7,3	7,5
Cu—Au	7,1	6,3		7,1	5,6
Pb	0,3	0,3		0,3	0,3
Pb—Ag	0,4	0,4		0,3	0,3

В растворе $HCl + H_2O_2$ были проведены 5-, 10- и 15-минутные испытания. Полученные значения скоростей коррозии даны в табл. 8.

Из таблицы следует, что скорость коррозии алюминия сильно возрастает в присутствии примесей. Слабее, но достаточно заметно возрастает скорость коррозии Zn — Fe по сравнению с чистым цинком.

Скорость коррозии других металлов при введении примесей остается неизменной.

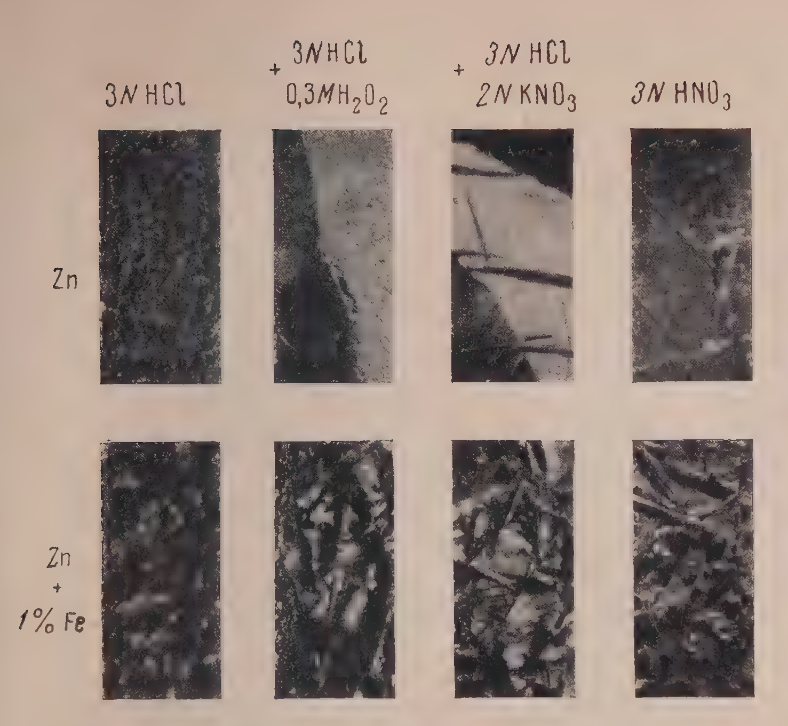


Рис. 9. Структуры коррозии для цинка и сплава цинка с 1% железа после коррозии в разных растворах (× 120)

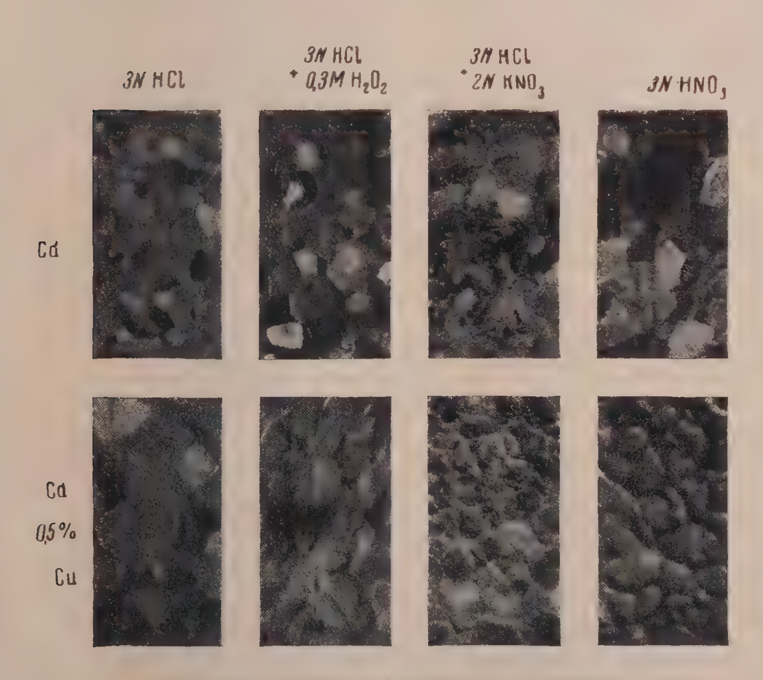
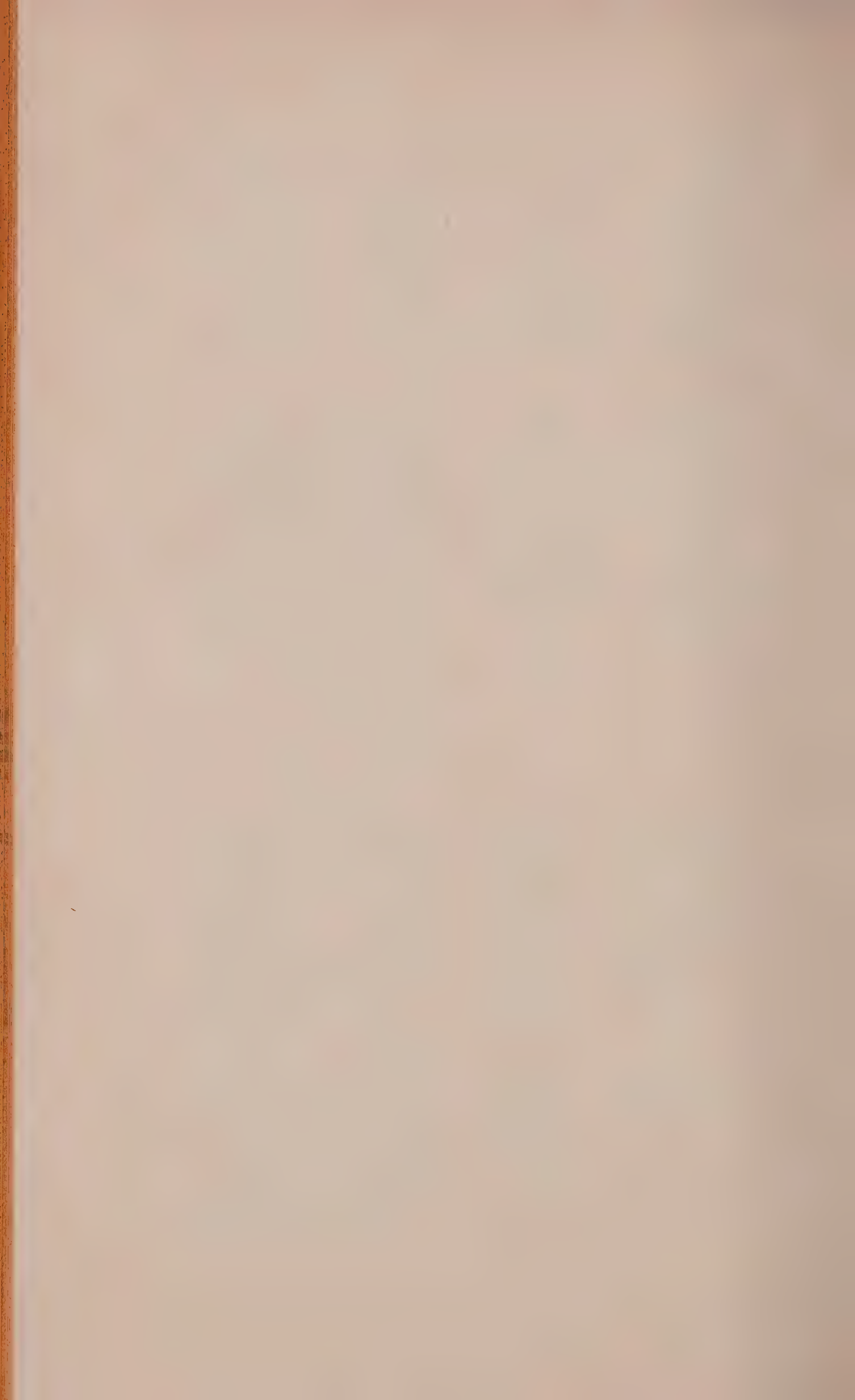


Рис. 10. Структуры коррозии для кадмия и кадмиевого сплава с 0,5% меди после коррозии в разных растворах (× 120)



Раствор 3% NaCl + 0,3*M* H_2O_2

В растворе NaCl + H_2O_2, так же как и в предыдущем случае, деполяризатором является перекись водорода.

Реакция на катоде:

$$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-.$$

В отличие от раствора HCl + H_2O_2 восстановление H_2O_2 в NaCl идет с образованием ионов OH^-, а не молекул воды, так как раствор нейтральный, а для реакции $H_2O_2 + 2e + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$ нужен избыток водородных ионов.

Процесс коррозии в растворе NaCl + H_2O_2 идет с меньшими скоростями, чем в вышеописанных средах. Поэтому испытания образцов в этом растворе проводились в течение 5, 15 и 45 минут. Значения скоростей коррозии приведены в табл. 9.

Таблица 9

Скорости коррозии при испытании образцов в растворе 3% NaCl — — 0,3 *M* H_2O_2 (в мг/см²/мин.). Температура опытов 21—23

Образец	Скорости коррозии			
	5-мин. испытания		15-мин. испытания	45-мин. испытания
Al	0,06	0,04	0	0,003
Al—Fe	0,16	0,11	0,14	0,14
Дуралюмин	0,01	0,004	0,005	0,003
Fe	0,12	0,15	0,13	0,15
Fe Армко	0,09	0,10	0,07	0,08
Чугун	0,15	0,12	0,13	0,14
Zn	0,14	0,07	0,12	0,18
Zn—Fe	0,11	0,11	—	0,19
Cd	0,06	0,04	0,04	—
Cd—Cu	0,22	—	—	0,06
Cu	0,03	0,03	0,004	0,004
Cu—Au	0,008	0,002	0,002	0,000
Pb	0,05	0,06	0,02	0,01
Pb—Ag	0,04	0,08	0,10	—

Из таблицы видно, что скорость коррозии возрастает для алюминия, если примесью является железо. Скорость коррозии остальных металлов практически не изменяется от введения примесей.

В разобранном выше опыте, когда концентрация деполяризатора велика, скорость коррозионного процесса определяется скоростью реакции восстановления перекиси водорода. Нам казалось интересным сравнить этот случай со случаем, когда скорость процесса заведомо определяется скоростью диффузии деполяризатора к корродирующей поверхности.

Для этого нами были проведены испытания образцов в 3% NaCl с естественной диффузией кислорода (деполяризатора в данных условиях) из воздуха. Опыты велись без перемешивания. Все образцы были погружены в раствор на одинаковую глубину и находились в растворе в течение 27 суток. За время опыта объем раствора из-за испарения убавился на 1,5 см³ (начальный объем раствора — 100 см³). По прошествии 27 суток образцы были вынуты и после снятия продуктов коррозии взвешены. Скорости коррозии образцов даны в табл. 10.

Таблица 10

Скорость коррозии образцов в 3% NaCl (в мг/см² в час ·10³)

Образец	Скорость коррозии	Образец	Скорость коррозии
Al	0,25	Fe	12,8
Al—Fe	5,4	Fe Армко . . .	13,0
Дуралюмин . .	4,3	Чугун	14,0
Zn	10,8	Cu	2,65
Zn—Fe	8,8	Cu—Al	1,86
Cd	18,5		
Cd—Cu	25,8		

Оказалось, что в этих условиях, так же как в NaCl с добавкой перекиси водорода, скорость коррозии загрязненного алюминия больше, чем алюминия высокой чистоты. Следовательно, и для процесса, где скорость коррозии определяется скоростью диффузии деполяризатора (кислорода) увеличение площади катодных участков алюминия приводит к значительному увеличению скорости коррозии. Для остальных металлов скорость коррозии не изменяется в присутствии примесей.

Раствор $0{,}5N\ KJ + 0{,}2\ NJ_2$

При коррозии металла в растворе $KJ + J_2$ будут идти следующие реакции:

$$\text{на аноде: } Me \rightarrow Me^{++} + 2e,$$

$$\text{в растворе: } Me^{++} + 2J^- \rightleftarrows MeJ_2.$$

В растворе, вследствие диссоциации:

$$2H_2O \rightleftarrows 2OH^- + 2H^+$$

$$2KJ + J_2 \rightleftarrows KJ_3 \rightleftarrows 2K^+ + 2J_2\ ;$$

$$\text{и на катоде: } J_3^- + 2e \rightarrow 3J^+.$$

$$\text{В растворе: } K^+ + 3J^- + 2H^+ \rightleftarrows 2HJ + KJ.$$

Таблица 11

Скорости коррозии в растворе 0,5 N HJ + 0,2 $N\ J_2$, в мг/см²/мин. Температура опытов 18°

Образец	Скорости коррозии			
	5-мин. испытания		15-мин. испытания	
Al	0	0,01	0,01	0,03
Al—Fe	0,006	0	0,02	0,003
Дуралюмин	—	0,01	—	0
Fe	0,44	0,42	0,57	0,72 0,36
Fe Армко	0,54	0,55	0,26	0,60
Чугун	0,67	0,60	0,62	0,62
Zn	0,52	0,48	0,64	0,51
Zn—Fe	0,50	0,56	0,62	0,56
Cd	1,1	1,2	1,2	1,3 1,4
Cd—Cu	1,1	1,4	1,6	1,3
Cu	0,20	0,35	0,45	0,13
Cu—Au	0,10	0,17	0,10	0,10

В растворе $KJ + J_2$ испытания проводились в течение 5 и 15 минут. Средние скорости коррозии приведены в табл. 11.

Из таблицы следует, что коррозия в растворе иода идет с довольно низкими скоростями, практически не изменяющимися при введении примесей в металле. Исключение составляет сплав Cu — Au, скорость коррозии которого заметно уменьшается по сравнению с чистой медью.

Раствор 10% $(NH_4)_2 S_2O_8$

Молекула $(NH_4)_2S_2O_8$ имеет перекисную группу, поэтому можно предположить, что катодная реакция восстановления персульфата аммония будет аналогична реакции восстановления перекиси водорода в кислом растворе:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2NH_4HSO_4.$$

В растворе персульфата аммония мы проводили 5-, 10-, 15- и 30-минутные испытания. Соответствующие скорости коррозии даны в табл. 12.

Таблица 12

Скорости коррозии образцов в растворе 10% $(NH_4)_2S_2O_8$ в мг/см²/мин.

Образец	Скорости коррозии					
	5-мин. испыт.		10 мин. испыт.		15-мин. испыт.	30-мин. испыт.
Al					0,0005	0,0006
Al—Fe	—			—	0,0006	0
Дуралюмин	—			—	0,0006	0,0007
Fe	2,5	2,5	2,7	—	—	—
Fe Армко	3,3	3,8	3,7		—	—
Чугун	3,3	3,5	2,8		—	
Zn	3,5	4,3	4,7	4,5	—	—
Zn—Fe	4,8	5,1		5,1	—	—
Cd	5,9	8,8	8,1	7,1	—	—
Cd—Cu	6,0	7,3	6,7	9,0	—	—
Cu	0,48	0,32	0,33	0,34	—	—
Cu—Au	0,53	—	0,55	0,64	—	—
Pb	0,06	—	0,06	0,02	0,02	—
Pb—Ag	0,04	0,06	—	—	0,06	—

Из рассмотрения таблицы видно, что в персульфате аммония скорости коррозии металлов не изменяются при введении примесей (за исключением меди: скорость коррозии Cu — Au несколько увеличилась).

Следует отметить, что алюминий и его сплавы с железом и медью в персульфате аммония практически не корродируют.

Характеристика коррозионного разрушения

Изучение поверхности образцов после коррозии производилось невооруженным глазом и под бинокулярным и обычным микроскопом при увеличениях до 120. Прежде всего следует отметить, что во всех без исключения случаях коррозионный процесс делает поверхность более грубой. Коррозионное разрушение распределяется на образце неравномерно; в результате возникает своеобразная шероховатая структура поверхности, которую можно назвать структурой коррозии. Характер этой структуры зависит как от природы металла или сплава и его структуры, так и от состава и концентрации среды. На рис. 7 показаны структуры коррозии для алюминия и сплава алюминия с 1% Fe. Видно, что для сплава неоднород-

ность коррозионной структуры больше, чем для чистого алюминия. На рис. 8 показано, как меняется характер структуры коррозионного разрушения в 3 N HCl + 0,3 M H_2O_2 для чистого железа и сплавов железа. Своеобразные структуры коррозии возникают в случае коррозии цинка и, особенно, сплава цинка с 1% железа, как это видно из рис. 9. В случае коррозии кадмия и сплава кадмия с 0,5% медью наблюдается совпадение структуры сплава и его коррозионной структуры в 3 N HCl + + 2 N KNO_3 и 3 N HNO_3 (рис. 10). Интересны структуры коррозии для меди и сплава меди с 0,5% Au в 3 N HCl + 0,3 M H_2O_2 и для сплава меди с 0,5% Au в растворе персульфата (рис. 11).

Результаты наблюдений показывают, что в окислительных средах гетерогенный, сложный характер структуры коррозии ничуть не слабее, чем в неокислительной среде. Скорее, наоборот, в окислительных средах сложность коррозионной структуры, ее «грубость» и связь ее со структурой сплава проявляется в окислительных средах в большей степени, нежели в растворе соляной кислоты.

Обсуждение результатов исследования

Чтобы сравнить коррозионное поведение чистого металла и его сплава, ниже приводится табл. 13. В этой таблице сравниваются (по вертикали) скорости коррозии каждого чистого металла и его сплава в данном растворе, причем скорость коррозии чистого металла каждый раз принимается за единицу. Скорости коррозии взяты для 5-минутных испытаний, а в случае, если с увеличением времени испытания увеличиваются относительные (по отношению к чистому металлу) скорости коррозии, приведены и соотношения скоростей коррозии для 15-минутных испытаний.

Таблица 13

Влияние примеси в металле на скорость коррозии в HCl и в окислительных средах. Скорость для каждого чистого металла принята за единицу

Образец	Раствор											
	HCl		HCl + H_2O_2	HCl + KNO_3		HNO_3		$KJ+J_2$	$(NH_4)_2S_2O_8$ pH 2	$NaCl$ + H_2O_2		NaCl с естеств. диффузией кислорода
Время испытан. в мин.	5	15	5	5	15	5	2	5	5	5	15	5
Al	1	1	1	1	1	1	1	1	Не коррод.	1	1	1
Al—Fe	33	100	17	1	6	0,02	1	0,7	» »	2,6	4	20
Дуралюмин	1,2	4	13	1	10	0,02	1	1	» »	0,2	1	15
Fe	1	1	1	1		1		1	1	1		1
Fe Армко	1,3	1	1	0,6		0,9	—	1,3	1,4	0,8		1
Чугун	5	7	1	1		0,9		1	1,3	1		1
Zn	1	1	1	1		1		1	1	1		1
Zn—Fe	70	50	6	2		1		1	1,2	1		0,8
Cd	1		1	1		1		1	1	1		1
Cd—Cu	0,8		1	4		0,5		1	1	4		1,5
Cu	Не коррод.		1	1		1		1	1	1	1	1
Cu—Au	»	»	1	1		1		0,7	1,2	0,2	0,5	0,7
Pb	1		1	1		1		—	1	1		—
Pb—Ag	1		1	1		1		—	1	1,1		—

Из столбца для 3 N HCl этой таблицы следует, что в неокислительной кислоте имеются не только случаи резкого влияния примесей и структур-

ной неоднородности (Al и Al + 1% Fe, Zn и Zn + 1% Fe, Fe и чугун), но и случаи гораздо более слабого влияния и даже полного отсутствия влияния примесей (Cd и Cd + 0,5% Cu, Pb и Pb + 0,5% Ag, Al и дуралюмин). Таким образом, влияние примесей и структурной неоднородности в неокислительной кислоте сказывается далеко не во всех случаях. Такая разница в действии примесей зависит, вероятно, от природы возникающей катодной фазы и ее поляризационной характеристики в данных условиях.

В окислительных средах мы прежде всего отметим ряд сред, в которых для всех исследованных материалов не отличается влияние примесей,— сюда относится HNO_3 и $KJ + J_2$; в растворе персульфата аммония влияние примесей проявляется слабо. Однако и для окислительных сред имеются случаи резкого влияния примесей (Al, Al + 1% Fe и дуралюмин в $HCl + H_2O_2$, в $HCl + KNO_3$, в NaCl с воздухом; Zn и Zn + 1% Fe в $HCl + H_2O_2$; Cd и Cd + 0,5% Cu в $HCl + KNO_3$). Имеются также случаи слабого, но все же ясного влияния примесей на скорость коррозии в окислительных средах (железо и сплавы железа в растворах персульфата, медь и сплавы меди в растворах персульфата, цинк и сплав Zn + 1% Fe в $HCl + KNO_3$). Сплав свинца с серебром по сравнению с чистым свинцом во всех средах корродирует примерно с одинаковой скоростью.

Скорости коррозии для каждой окислительной среды и для каждого типа сплавов весьма индивидуальны. Для алюминия и алюминиевых сплавов наибольшая скорость коррозии наблюдается в растворе $HCl + H_2O_2$; в растворе персульфата аммония алюминий и алюминиевые сплавы не корродируют совсем. Железо и железные сплавы обнаруживают особенно высокую скорость коррозии в 3 *N* HNO_3, а также в растворах 3 *N* $HCl + H_2O_2$ и персульфата. Цинк и его сплавы корродируют с весьма высокими скоростями во многих окислительных средах (3 *N* $HCl + H_2O_2$, 3 *N* HNO_3, 3 *N* $HCl + KNO_3$); это же относится и к кадмию и его сплавам. Медь и ее сплавы с золотом наиболее быстро корродируют в 3 *N* $HCl + H_2O_2$. Свинец и его сплавы обнаруживают наиболее высокую скорость коррозии в растворе азотной кислоты.

Добавление сильного окислителя (H_2O_2) к раствору неокислительной кислоты (HCl) вообще в десятки и сотни раз увеличивает скорость коррозии. Так, для чистого алюминия соответственные скорости (мг/см²/мин.) 0,01 и 0,16; для чистого железа 0,014 и 2,5; для чистого цинка 0,52 и 5,5; для чистого кадмия 0,04 и 8,2; для меди 0 и 7,2 (4,7) и для чистого свинца 0,11 и 0,3. Скорость коррозии сплавов также увеличивается при добавлении окислителя во много раз. Так, например, скорости коррозии для сплава Al + 1% Fe в растворах HCl и $HCl + H_2O_2$ соответственно — 0,33 и 1,7; для чугуна 0,06 и 2,3; для кадмия + 0,5% Cu 0,03 и 8,8. Исключением здесь является случай со сплавом Zn + 1% Fe, который и в HCl имеет чрезвычайно высокую скорость коррозии, и при добавлении окислителя эта скорость практически не увеличивается [38,6 и 27,8 (44,4)]. Сравнение скорости коррозии в растворах 3 *N* HCl и 3 *N* HNO_3 показывает, что лишь для алюминия и его сплавов получаются здесь приблизительно одинаковые скорости; для железа и железных сплавов скорости возрастают в сотни раз, для цинка, кадмия и их сплавов скорость коррозии увеличивается в десятки и сотни раз, для свинца примерно в 10 раз.

Сравнение результатов опытов 3 *N* HCl + 0,3 *M* H_2O_2 и 3% NaCl + + 0,3 *M* H_2O_2 показывает, что в кислой среде в присутствии того же количества окислителя скорости коррозии для всех металлов в десятки раз больше, чем для нейтральной среды.

Так, для чистого алюминия 0,16 и 0,04 соответственно; для сплава Al + 1% Fe 1,7 и 0,16 (0,11); для чистого железа 2,5 (2,0) и 0,12 (0,15); примерно такие же соотношения и для других железных сплавов: для цинка 5,5 и 0,14 (0,07); для кадмия 8,2 и 0,06; для меди 7,2 и 0,03 и для свинца 0,3 и 0,05.

Выводы

1. Проведено исследование скорости коррозии, а также характера разрушения в окислительных средах ($3\ N\ HNO_3$; $3\ N\ HCl + 2\ N\ KNO_3$; $3\ N\ HCl + 0{,}3\ M\ H_2O_2$; 3% NaCl; 3% NaCl + $0{,}3\ M\ H_2O_2$; $0{,}5\ N\ KJ + 0{,}2\ NJ_2$; 10% $(NH_4)_2S_2O_8$) и в растворе неокислительной кислоты $3\ N$ HCl для ряда чистых металлов и их сплавов (алюминий, сплав алюминия с 1% железа, дуралюмин; железо высшей чистоты, железо-Армко, углеродистая сталь с 0,2% C, чугун, цинк высшей чистоты, сплав цинка с 1% железа; кадмий высшей чистоты, сплав кадмия с 0,5% меди; медь, сплав меди с 0,5% золота; свинец высшей чистоты, сплав свинца с 0,5% серебра при коротком времени воздействия среды на металл (5—30 мин.).

2. Во всех случаях поверхность как чистых металлов, так и сплавов разрушается неравномерно, и возникает структура коррозии, характер которой зависит как от природы металла или сплава и его структуры, так и от состава среды.

3. При коррозии в неокислительной кислоте ($3\ N$ HCl) имеются случаи весьма резкого влияния примесей и структурной неоднородности металла, например, чистый алюминий и сплав алюминия с железом; чистый цинк и сплав цинка с железом; случаи умеренного влияния примесей и структуры, например, чистый алюминий и дуралюмин (Al + 4% Cu), чистое железо и железо с примесями и случаи полного отсутствия влияния примесей и структурной неоднородности, например, чистый кадмий и сплав кадмия с медью.

4. При коррозии в окислительных средах в большинстве случаев влияние структурной неоднородности и примесей в металле проявляется слабо. Однако имеются яркие примеры весьма сильного влияния примесей и структуры и в окислительных средах (алюминий и сплав алюминия в $HCl + H_2O_2$, в $HCl + KNO_3$, в растворе NaCl в присутствии кислорода воздуха; цинк и сплав цинка с железом в $HCl + H_2O_2$). Имеются также и случаи слабого, но все же ясного ускоряющего влияния примесей на коррозию в окислительных средах. (Железо и сплавы железа в растворах персульфата аммония, медь и сплавы меди с золотом в растворе персульфата, цинк и сплав цинка с железом в $HCl + KNO_3$ и кадмий — сплав кадмия с медью в $HCl + KNO_3$).

5. Имеются окислительные среды (HNO_3, $KJ + J_2$), в которых для всех исследованных металлов не обнаруживается влияние примесей.

6. Скорости коррозии для каждой окислительной среды и для каждого типа сплавов весьма индивидуальны.

Алюминий и алюминиевые сплавы обнаруживают наибольшую скорость коррозии в $HCl + H_2O_2$; в растворе $(NH_4)_2S_2O_8$ эти сплавы не корродируют совсем. Железо и железные сплавы обнаруживают особенно высокую скорость коррозии в $3\ N\ HNO_3$, а также в растворах $3\ N\ HCl + H_2O_2$ и персульфата. Цинк и его сплавы корродируют с весьма высокими значениями скорости во многих окислительных средах ($3\ N\ HCl + H_2O_2$, $3\ N\ HNO_3$, $3\ N\ HCl + KNO_3$), это же относится и к кадмию и его сплавам. Медь и ее сплавы с золотом наиболее быстро корродируют в $3\ N$ $HCl + H_2O_2$, свинец обнаруживает наивысшую скорость коррозии в растворе азотной кислоты.

7. Добавление сильного окислителя (H_2O_2) к раствору HCl за отдельными исключениями вообще в десятки и сотни раз увеличивает скорость коррозии. Сравнение скоростей коррозии в растворах HCl и HNO_3 одинаковой концентрации показывает, что для алюминия и его сплавов получаются приблизительно одинаковые скорости, для железа и железных сплавов скорость в азотной кислоте в десятки и сотни раз больше, чем в соляной кислоте, для цинка, кадмия и сплава кадмия с медью скорость в азотной кислоте тоже в десятки и сотни раз больше, чем для соляной кислоты. Это же в несколько меньшей степени относится и к свинцу.

8. Сравнение результатов опытов в 3 N $HCl + 0{,}3$ M H_2O_2 и в 3 % $NaCl +$ $+ 0{,}3$ M H_2O_2 показывает, что в кислой среде в присутствии того же количества окислителя скорости коррозии для всех металлов в десятки раз больше, чем для нейтральной среды.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
12. II. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, Москва, 1945.
2. Эванс, Коррозия пассивности и защита металлов, 1941.
3. King a. Braverman, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 1756, 1932.
4. Tamman u. Neubert, Zeitschr. Anorg. Chem. 201, 242, 1931.
5. Syr, Trans. El-chem. Soc., 52, 351, 1927.
6. Richardson, Trans. El.-chem. Soc., 38, 265, 1920.
7. Helling u. Neunzig, Aluminium, 20, 80, 1938.
8. И. Я. Клинов, Труды 2-й конференции по коррозии, Изд-во АН СССР, 1943.
9. В. П. Мошовец и А. З. Ляндриц, Журн. прикл. химии, 4, 1948.
10. Б. Н. Кабанов, Е. В. Криволапова, Журн. прикл. химии, в. 3, 1941.
11. Г. В. Акимов, ДАН, 28, I, 1940.
12. Н. Д. Томашов, Труды 2-й конференции по коррозии, Изд-во АН СССР, 1943.
13. Evans, Journ. Farad. Soc., Vol XL, parts 3 a 4, 1944, p. 120, 1944.

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ ОКСАЛАТОВ И ЭТАНОЛАМИНОВ

А. В. Измайлов и С. В. Горбачев

При электроосаждении меди из растворов комплексных солей наблюдается большое влияние концентрации комплексообразователей на механизм катодного процесса. Как было уже показано авторами [1], тип катодной поляризации определяется в первую очередь природой комплексообразователя. Представляет большой интерес выяснение влияния концентрации и других факторов на механизм катодного процесса и тип поляризации.

Экспериментальная часть

Для выяснения типа катодной поляризации и изучения механизма катодного процесса нам был выбран метод температурного влияния на скорость электролиза, предложенный в [2] и проверенный при изучении ряда электрохимических процессов. Методика измерений и аппаратура применялись аналогичные описанным в работе [1].

Результаты измерений

а) Влияние концентрации оксалата натрия на поляризацию

На рис. 1—3 даны кривые, показывающие влияние концентрации оксалата натрия на поляризацию медного катода в растворе 0,02 *m* $CuSO_4$. Как видно из рисунков, увеличение концентрации комплексообразователя

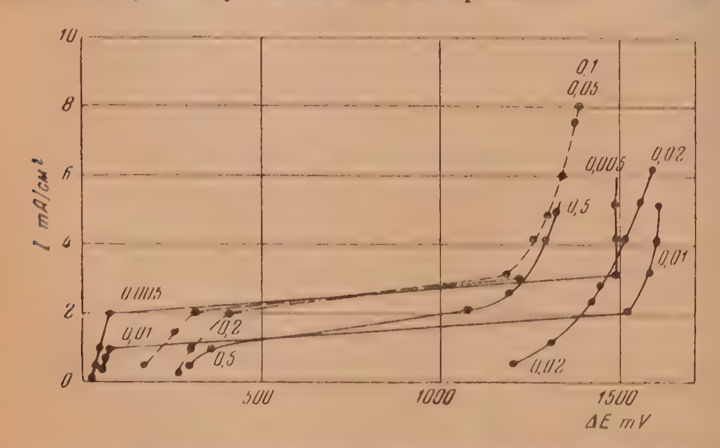


Рис. 1. Влияние концентрации оксалата натрия на поляризацию медного катода в растворе 0,02 *m* $CuSO_4$ при 20° С

$Na_2C_2O_4$ увеличивает катодную поляризацию. При этом необходимо отметить следующее: при введении добавки оксалата натрия в концентрации

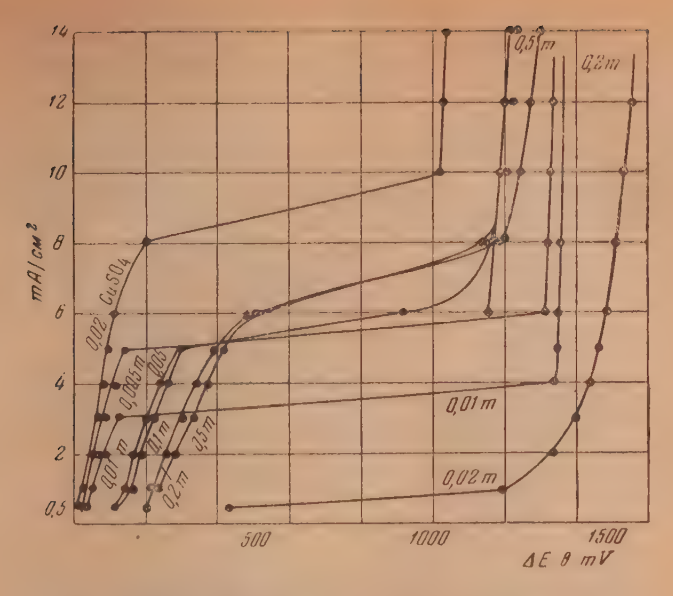


Рис. 2. Влияние концентрации оксалата натрия на поляризацию медного катода в растворе 0,02 m $CuSO_4$ при 40° C

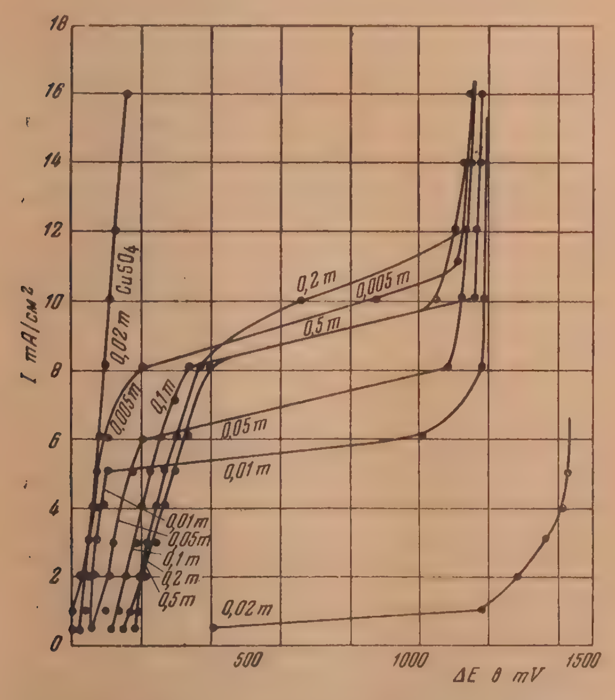


Рис. 3. Влияние концентрации оксалата натрия на поляризацию медного катода в растворе 0,02m $CuSO_4$ при 60° C

до 0,02 *m* выпадает плохо диссоциирующий, мало растворимый белый осадок оксалата меди. Вследствие этого концентрация ионов меди в электролите резко падает и уменьшается предельный ток. При введении эквивалентного количества оксалата натрия в количестве 0,02 *m* ионы меди связываются с анионами оксалата и выпадают в виде осадка. В этом случае катодная поляризация резко возрастает, предельный ток достигает наименьшего значения, и происходит преимущественно выделение водорода. Дальнейшее увеличение концентрации добавки переводит нерастворимую соль в устойчивый комплекс. Это можно представить следующей реакцией:

$$CuSO_4 + Na_2C_2O_4 \rightarrow \underset{\text{осадок}}{\underset{\downarrow}{Cu(C_2O_4)}} + Na_2SO_4.$$

Осадок растворяется в избытке щавелевокислого натрия

$$Cu(C_2O_4) + Na_2C_2O_4 \rightarrow Na_2[Cu[C_2O_4)_2].$$

Таким образом, в растворе имеют место ионы

$$Na_2[Cu(C_2O_4)_2] \rightleftarrows 2Na^+ + Cu(C_2O_4)_2^{--},$$

$$Cu(C_2O_4)_2^{--} \rightleftarrows Cu^{++} + 2(C_2O_4)^{--}.$$

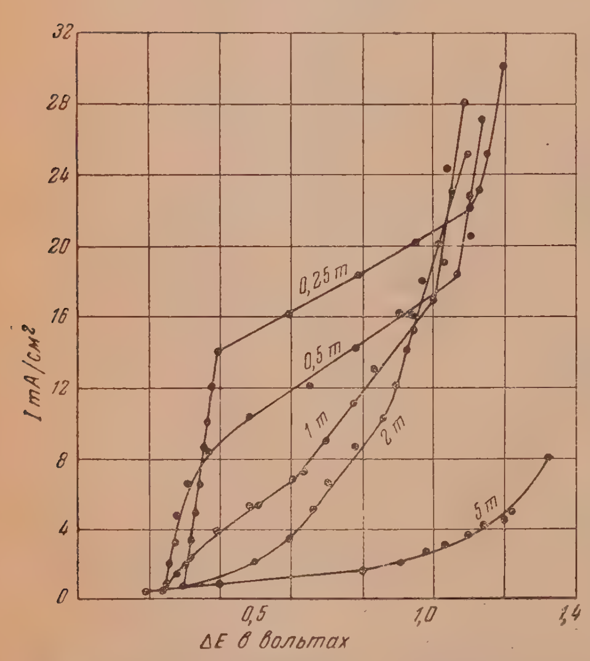


Рис. 4. Влияние концентрации триэтаноламина на поляризацию медного катода в растворе 0,1 *m* $CuSO_4$ при 20° С

При малых плотностях тока и низких температурах преобладающим катодным процессом является разряд ионов меди. Этот процесс вследствие очень низкой концентрации последних в растворе протекает при весьма значительной поляризации.

б) Влияние концентрации моноэтаноламина и триэтаноламина на поляризацию

Влияние концентрации этаноламинов на поляризацию медного катода в растворе 0,1 *m* $CuSO_4$ при одних и тех же температурах показано на рис. 4—7. Из приведенных кривых видно значительное влияние концентрации добавки на поляризацию. С увеличением концентрации добавки поляризация возрастает. При этом необходимо отметить следующее: при введении этаноламинов к раствору сульфата меди вначале образуется светлоголубой осадок, который растворяется в избытке этаноламинов

с образованием темноголубого раствора. Чем больше концентрация вводимой добавки, тем прочнее становится комплексный ион, что и обуславливает, повидимому, повышенную поляризацию.

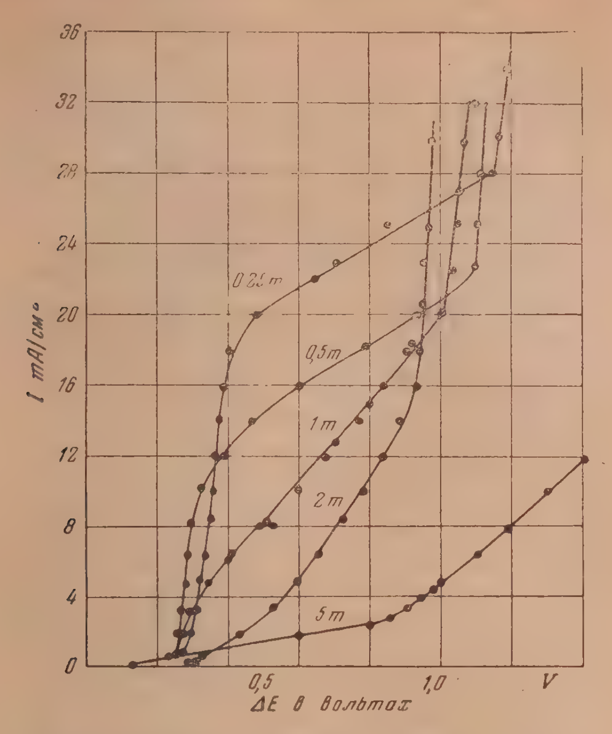


Рис. 5. Влияние концентрации триэтаноламина на поляризацию медного катода в растворе 0,1m $CuSO_4$ при 40° C

в) Влияние концентрации добавки комплесообразователя на скорость электрохимического процесса

Представляет интерес проследить зависимость скорости процесса (плотности тока) от концентрации вводимой добавки при $\Delta E = \text{const}$. Для этого откладываем на оси ординат плотность тока, а на оси абсцисс — концентрацию добавки комплексообразователей. Кривые зависимости приведены на рис. 8, 9. Из анализа кривых следует, что для случая добавки триэтаноламина, аналогично и для моноэтаноламина и оксалата натрия, скорость электрохимического процесса (плотность тока) уменьшается с увеличением концентрации.

Влияние температуры

Зависимость поляризации ΔE от температуры для рассматриваемых комплексных электролитов дается на рис. 1—7. Как видно из поляризационных кривых, влияние температуры значительно. На всех диаграммах характерным является резкое снижение поляризации с повышением температуры. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры увеличивается число активных молекул в электролите, а также увеличивается

скорость диффузии комплексных ионов металла к электроду. Эти факторы значительно снижают поляризацию. На рис. 10, 11 приводятся зависимости поляризации от температуры. Температурный коэффициент $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{I=\text{const}}$, как видно из графиков, изменяется с изменением концентрации добавки,

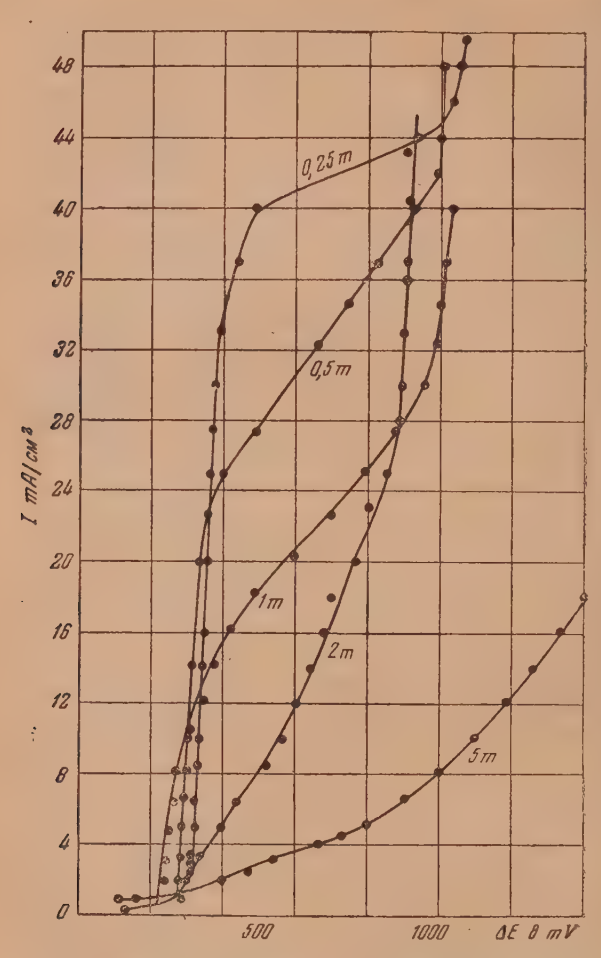


Рис. 6. Влияние концентрации триэтаноламина на поляризацию медного катода в растворе 0,1m $CuSO_4$ при 60° C

природы ее, плотности тока и температуры. Причем температурный коэффициент для исследуемых электролитов при увеличении плотности тока и концентрации добавки возрастает, а при увеличении температуры уменьшается.

Изучение влияния температуры на скорость электролиза позволяет установить тип поляризации и изучить механизм электролиза. Практически это означает исследование влияния температуры на силу тока в условиях постоянства потенциала поляризации.

При обсуждении этого вопроса естественно использовать аналогию с законами химической кинетики. Однако переносить общие выводы химической кинетики на случай электрохимических реакций можно только на основании прямого исследования. Такое исследование показывает, что

некоторые из закономерностей химической кинетики без капитальной переработки неприменимы к явлениям электролиза. Что же касается влияния температуры на скорость электролиза, то, как показали исследования [2], для обширного класса электрохимических реакций, скорость которых определяется химической поляризацией, соблюдется следующая зависимость

$$\lg I = -\frac{A}{2{,}3\,RT} + \text{const}, \qquad (1)$$

где I — плотность тока; A — эффективная энергия активации.

Эту зависимость можно считать глубоко родственной уравнению Аррениуса и вант-Гоффа

$$\lg k = -\frac{A}{2{,}3\,RT} + \text{const}, \qquad (2)$$

где k — константа скорости реакций.

Отмечая глубокое родство этих уравнений, следует, однако, отметить, что из уравнения (2) уравнение (1) в общем виде не выводится.

Предпосылкой уравнения Аррениуса — вант-Гоффа является основной закон (Н. Н. Бекетова) кинетики гомогенных реакций, который в применении к электрохимическим реакциям, вообще говоря, не соблюдается.

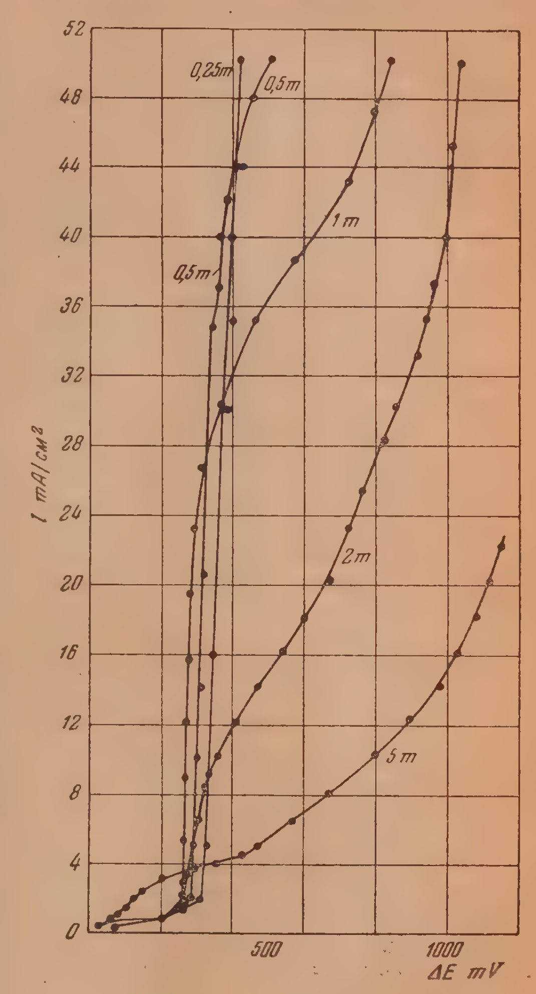


Рис. 7. Влияние концентрации триэтаноламина на поляризацию медного катода в растворе 0,1m $CuSO_4$ при 80° С

Энергия активации может быть определена графически. Если откладывать $\lg I$ по оси ординат, а по оси абсцисс $\frac{1}{T}$, то наклон прямой дает $\frac{A}{2{,}3R}$. Так как наличие электрического поля у поляризованного электрода сказывается на энергии активации, необходимо проследить влияние температуры на скорость электрохимического процесса при условии равенства поляризации. В координатах $\lg I - \frac{1}{T}$ при постоянном потенциале $\Delta E = \text{const}$ наблюдается определенная линейная зависимость в довольно широком интервале потенциалов при электролитическом осаждении меди из исследуемых комплексных электролитов.

Как видно на рис. 12—14, угол наклона прямых меняется и зависит от природы комплексообразователя, от концентрации добавки и потенциала поляризации. Вычисленные из угла наклона прямых величины энергии активации лежат в пределах: для электролита, содержащего 0,02 моль/л $CuSO_4$ и добавку оксалата натрия — 4000 — 15000 кал., 0,1 моль/л $CuSO_4$

Рис. 8. Зависимость скорости катодного процесса (плотности тока) от концентрации оксалата натрия при $\Delta E = \text{const}$ в растворе 0,02m $CuSO_4$

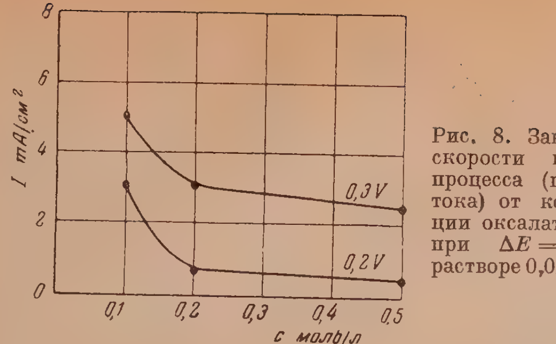


Рис. 9. Зависимость скорости катодного процесса (плотности тока) от концентрации триэтаноламина при $\Delta E = \text{const}$ в растворе 0,1m $CuSO_4$

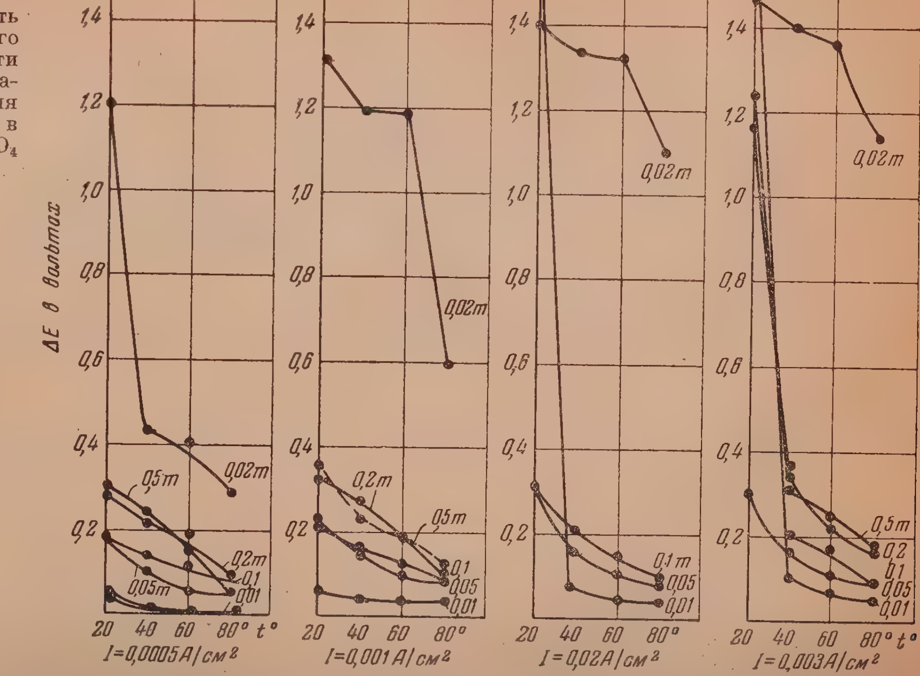


Рис. 10. Зависимость поляризации медного катода от температуры в растворах 0,02m $CuSO_4$ + $Na_2C_2O_4$

Рис. 11. Зависимость поляризации медного катода от температуры в растворах 0,1m $CuSO_4$ + триэтаноламина

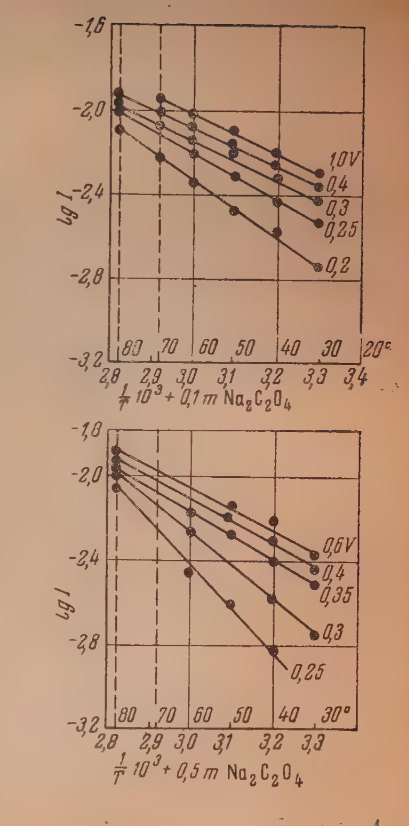


Рис. 12. Зависимость $\lg I$ от $\frac{1}{T}$ при постоянном потенциале для различных концентраций оксалата натрия в растворе 0,02 m $CuSO_4$

и добавку триэтаноламина — 5000—16000 кал. 0,1 моль/л $CuSO_4$ и добавку моноэтаноламина — 5000—11000 кал.

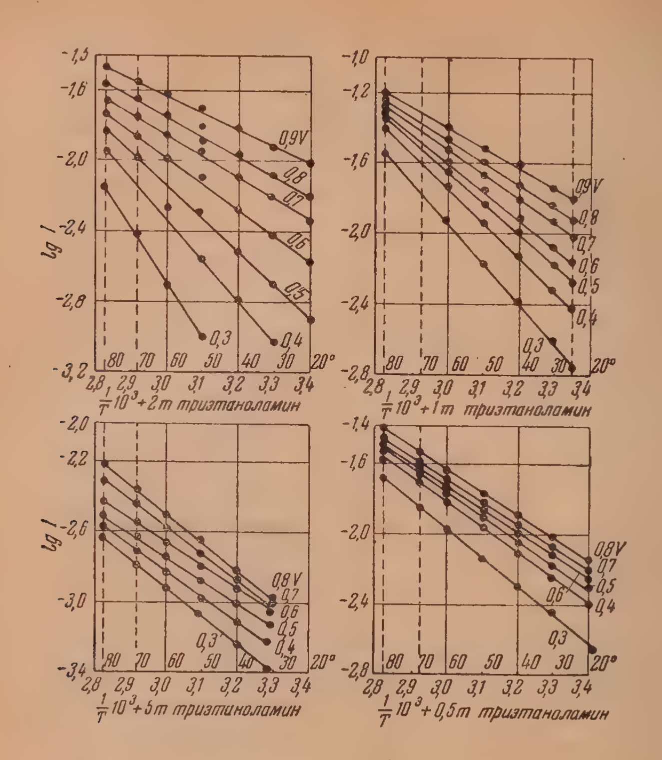


Рис. 13. Зависимость $\lg I$ от $\frac{1}{T}$ при постоянном потенциале для различных концентраций триэтаноламина в растворе 0,1m $CuSO_4$

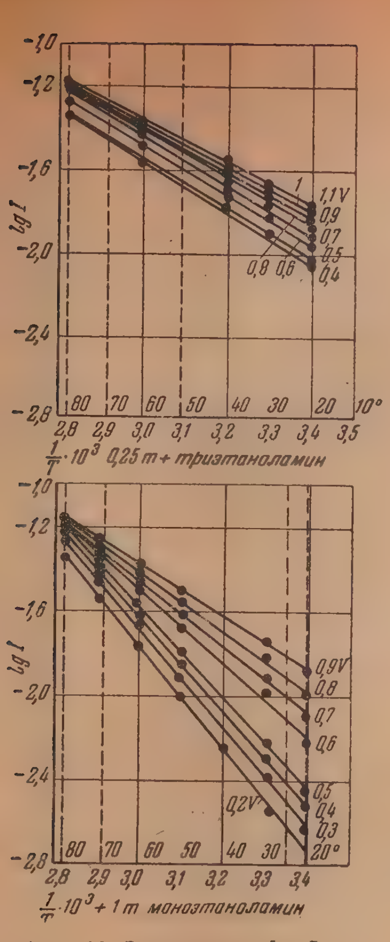
Зависимость энергии активации от поляризации

На разложение комплекса должна быть затрачена определенная работа A; этому разрушению комплекса в той или иной степени способствует электрическая энергия поля электрода. Повышение поляризации сообщает дополнительную энергию для разложения комплексных ионов. Эту энергию можно подсчитать по уравнению:

$$A = A_0 - \alpha n \Delta E F,$$

где A_0— необходимая энергия активации, когда $\Delta E = 0$, ΔE — прирост потенциала на границе электрода — раствор, n — валентность иона, F — число Фарадея, α — коэффициент, выражающий эффективность действия приэлектродного поля на распад комплексного иона.

Важно проследить зависимость энергии активации от поляризации для различных концентраций комплексообразователей. На рис. 15—17 приводится зависимость $A = f(\Delta E)$ для различных концентраций комплексообразователей. Рассмотрение полученных данных приводит к следующим выводам.



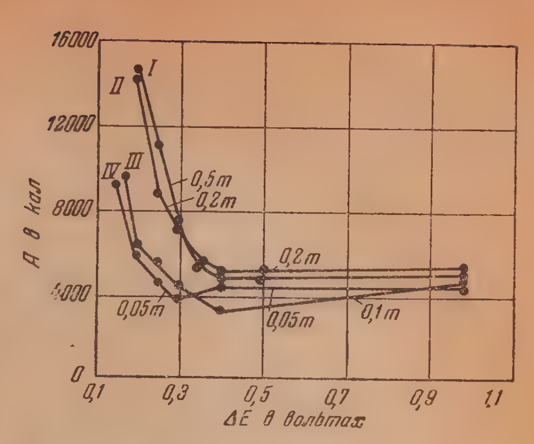


Рис. 15. Зависимость энергии активации от поляризации медного катода в растворе 0,02m $CuSO_4 + Na_2C_2O_4$

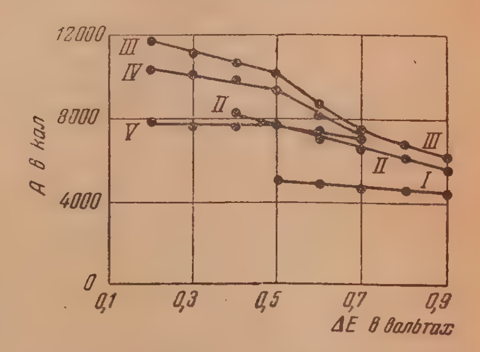


Рис. 17. Зависимость энергии активации от поляризации медного катода в растворе I — 0,1m $CuSO_4$ + 0,25m моноэтаноламина; II — 0,1m $CuSO_4$ + 0,5m моноэтаноламина; III — 0,1m $CuSO_4$ + 1m моноэтаноламина; V — 0,1m $CuSO_4$ + 2m моноэтаноламина; IV — 0,1m $CuSO_4$ + 5m моноэтаноламина

Рис. 14. Зависимость lg I от $\frac{1}{T}$ при постоянном потенциале для различных концентраций моноэтаноламина в растворе 0,1m $CuSO_4$

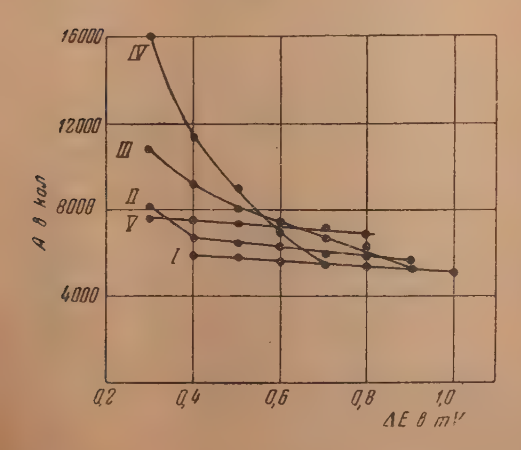


Рис. 16. Зависимость энергии активации от поляризации медного катода в растворе I—0,1m $CuSO_4$+0,25m триэтаноламина; II — 0,1m $CuSO_4$ + + 0,5m триэтаноламина; III — 0,1m $CuSO_4$ + 1m триэтаноламина; IV — 0,1m $CuSO_4$ + 2m триэтаноламина; V —0,1m $CuSO_4$=5m триэтаноламина

Для всех электролитов, содержащих добавки оксалата натрия, моноэтаноламина и триэтаноламина каждая кривая имеет три отличных участка с плавным переходом между ними. При низких поляризациях, равных $\Delta E = 0{,}2$ V при добавке оксалата и при $\Delta E = 0{,}3$V: для моноэтаноламина и триэтаноламина — величины энергии активации наибольшие.

Повышение поляризации заметно снижает энергию активации. При достижении поляризации $\Delta E = 0{,}4$ V для добавки оксалата натрия и $\Delta E = 0{,}7$—$0{,}8$ V для моноэтаноламина и триэтаноламина — величины энергии активации снижаются до порядка 3000—6000 кал и дальнейшее повышение потенциала катода почти не сказывается на изменении величины энергии активации. Величина ее остается в пределах 3000—6000 кал. Наличие этих участков кривых характеризует изменение механизма электролиза, меняющегося с ростом поляризации. Участки кривых, соответствующие сильной зависимости величины энергии активации от поляризации, указывают, что в данном интервале условий имеет место химическая поляризация. Тормозящим процессом электролиза является разложение комплексного иона, на что расходуется дополнительная энергия силового поля электрода. Участки кривых, на которых величины энергии активации не изменяются с поляризацией и находятся в пределах 3000—6000 кал, свидетельствуют о том, что в данном интервале условий имеет место концентрационная поляризация. Тормозящим процессом электролиза в этих условиях оказывается диффузия комплексных ионов меди к электроду. Эта смена механизмов происходит не скачком, а постепенно, на что указывает плавный ход кривых.

Исходя из угла наклона кривых $A = f(\Delta E)$, можно получить величину энергии активации A_0 при поляризации $\Delta E = 0$ путем экстраполяции в координатных осях $A - \Delta E$.

Полученные таким образом величины A_0 приведены в табл. 1 и лежат в пределах 10 000—27 000 кал. Находя значение A_0 и величины A из экспериментальных данных, можно подсчитать значение коэффициента α, выражающего эффективность действия приэлектродного поля на распад комплексного иона. Полученные данные также приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экстролит	pH*	ΔE, вольты	A калории	A_0 калории	Значение $\alpha = \frac{A_0 - A}{\Delta E n F}$
0,02 моль/л $CuSO_4$+0,5 моль/л $Na_2C_2O_4$ . .	7,05	0,35	5 400	24 000	1,15
0,02 моль/л $CuSO_4$+0,2 моль/л $Na_2C_2O_4$ . .	6,8	0,4	5 050	15 000	0,51
0,02 моль/л $CuSO_4$+0,1 моль/л $Na_2C_2O_4$ . .	6,65	0,4	3 020	9 600	0,34
0,02 моль/л $CuSO_4$+0,05 моль/л $Na_2C_2O_4$ . .	6,4	0,3	3 840	9 600	0,41
0,1 моль/л $CuSO_4$+5 триэтаноламина . .	10,8	0,7	7 220	8 600	0,027
0,1 моль/л $CuSO_4$+2 » . .	10,5	0,6	6 900	20 000	0,475
0,1 моль/л $CuSO_4$+1 » . .	9,8	0,5	8 000	14 000	0,367
0,1 моль/л $CuSO_4$+0,5 » . .	9,1	0,6	6 125	7 900	0,031
0,1 моль/л $CuSO_4$+0,25 » . .	8,2	0,7	5 850	6 200	0,0108
0,1 моль/л $CuSO_4$+5 M моноэтаноламина	12,3	0,5	7 620	8 000	0,0165
0,1 моль/л $CuSO_4$+2 M »	11,5	0,5	9 050	10 800	0,076
0,1 моль/л $CuSO_4$+1 M »	10,4	0,5	10 000	12 600	0,113
0,1 моль/л $CuSO_4$+0,5 M »	10,1	0,8	6 100	10 000	0,03
0,1 моль/л $CuSO_4$+0,25 M »	9	0,8	4 575	6 000	0,03

* pH измерялось стеклянным электродом.

Зависимость эффективной энергии активации от концентрации добавки

На рис. 18—20 приведены кривые зависимости энергии активации тормозящего процесса от концентрации $A = f(c)$. При постоянных значениях поляризации $\Delta E = \text{const}$ наблюдается несомненное влияние концентраций комплексообразователя. Для разных комплексообразователей влияние концентраций добавки на энергию активации различно. В случае растворов оксалата натрия с увеличением концентрации последнего увеличивается энергия активации. Это говорит о том, что с повышением концентрации комплексообразователя устойчивость комплексного соединения возрастает. С уменьшением концентрации комплексообразователя устойчивость комплексных соединений уменьшается, и энергия активации снижается. При достижении поляризации $\Delta E = 0{,}4$ V энергия активации при всех концентрациях имеет величину энергии диффузионных процессов, т. е поляризация переходит из химической в концентрационную.

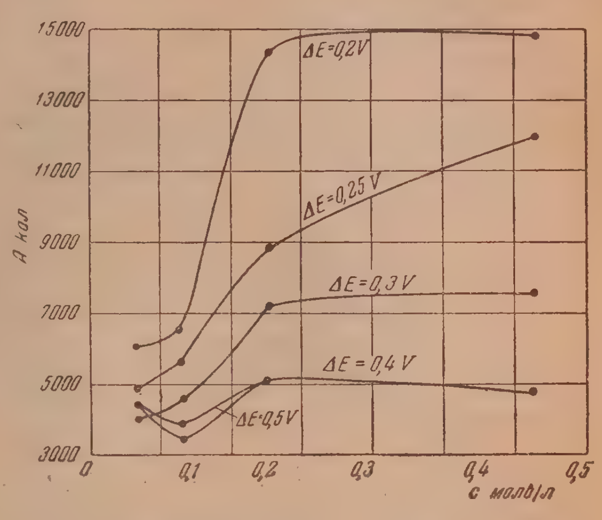


Рис. 18. Зависимость энергии активации от концентрации оксалата натрия в растворе 0,02*m* $CuSO_4$

В растворах триэтаноламина, с увеличением концентрации добавки до 2 моль/л энергия активации возрастает, достигая при поляризации $\Delta E = 0{,}3$ V максимального значения — 16 000 кал. Дальнейшее увеличение концентрации добавки триэтаноламина до 5 моль/л снижает величину энергии активации до порядка величины энергии активации диффузионного процесса. Наличие двух участков на кривой с резким переходом от одного к другому характеризует различный механизм электролиза, который изменяется с изменением концентрации.

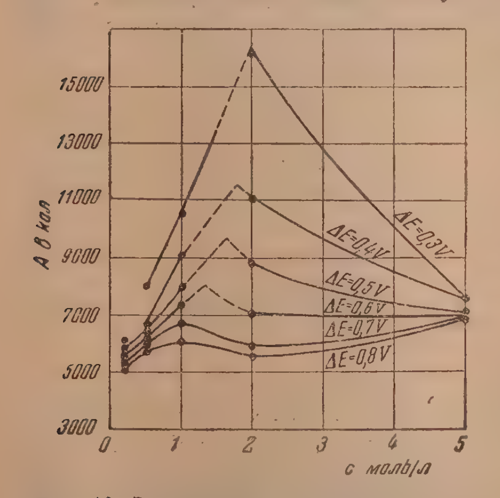


Рис. 19. Зависимость энергии активации от концентрации триэтаноламина в растворе 0,1*m* $CuSO_4$

Участки кривых, на которых наблюдается повышение энергии активации с увеличением концентрации добавки, свидетельствуют о том, что в данном интервале условий скорость электрохимического процесса определяется разложением комплекса или его диссоциацией, что характерно

для химической поляризации. Участки кривых, на которых наблюдается понижение энергии активации с увеличением концентрации добавки, свидетельствуют о другом механизме электрохимического процесса. Тормозящим процессом в этом случае, повидимому, является уже не диссоциация и не распад комплекса, а диффузия комплексного иона меди к катоду. Для подтверждения данного предположения была измерена вязкость и электропроводность электролита, содержащего 5 моль/л добавку триэтаноламина при различных температурах. Используя экспоненциальное уравнение Аррениуса для подсчета энергии активации вязкостного процесса и результаты измерений электропроводности при различных температурах:

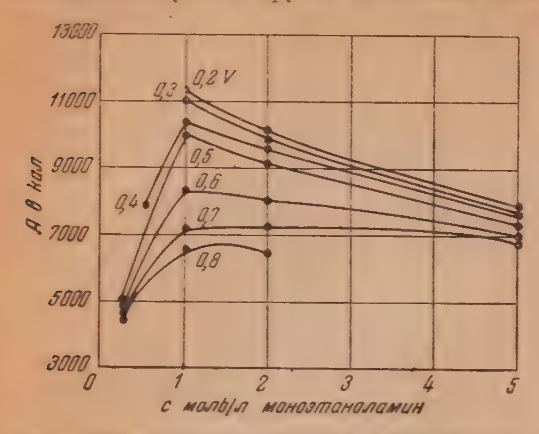


Рис. 20. Зависимость энергии активации от концентрации моноэтаноламина в растворе 0,1m $CuSO_4$

$$\lg \eta = \text{const} + \frac{A}{2,3\,RT},$$

$$\lg \varkappa = \text{const} - \frac{A}{2,3\,RT},$$

где η — вязкость в сантипуазах, $\varkappa$ — электропроводность ом$^{-1}$, мы получаем величины энергии активации 6000—7000 кал, соответствующие величинам энергии при диффузионном процессе. Эти величины отвечают эффективной энергии активации концентрационной поляризации. Так, например, табл. 2 показывает изменение η и $\varkappa$ от температуры для 5m триэтаноламина.

Таблица 2

t°C	19,5	25	40	60	80	A кал
η, сантипуазы . .		34,2	15,3	8,5	3,65	6200
$\varkappa$, ом$^{-1}$	$2,91\cdot10^{-4}$		$6,6\cdot10^{-4}$	$1,15\cdot10^{-3}$	$2,13\cdot10^{-3}$	6750

Подсчитанная величина энергии активации является несколько повышенной по сравнению с обычной для концентрационной поляризации в водных растворах: как показали указанные измерения, эти повышенные значения вызваны особенностями вязкости раствора 5 m триэтаноламина.

В случае добавки моноэтаноламина с увеличением концентрации до 1 m величина энергии активации возрастает, достигая максимума при $\Delta E = 0{,}3$ V, равной 11 600 кал.

Дальнейшее увеличение концентрации до 5 m снижает величину энергии активации до порядка величины энергии активации диффузионного процесса.

Механизм влияния концентрации моноэтаноламина аналогичен указанному механизму влияния концентрации триэтаноламина.

Выводы

1. Исследована поляризация при выделении меди на медном катоде из электролитов, содержащих различные органические соединения в качестве комплексообразователя: оксалат натрия, моноэтаноламин, триэтаноламин.

2. Установлено, что введение в электролит комплексообразователя вызывает резкое торможение катодного процесса, сопровождающееся значительной поляризацией.

3. Установлено значительное влияние концентрации комплексообразователей на поляризацию. С увеличением концентрации комплексообразователя, как правило, поляризация увеличивается.

4. Установлено, что величина температурных коэффициентов поляризации меняется в зависимости от природы электролита и концентрации комплексообразователя.

5. Вычислена энергия активации из установленной линейной зависимости между логарифмом силы тока и обратной величиной температуры, соблюдающейся в широком интервале поляризации.

6. Установлено значительное влияние потенциала электрода на энергию активации в определенном интервале поляризации и возможность непосредственного определения из экспериментальных данных коэффициента α, показывающего эффективность действия приэлектродного поля на распад комплексного иона.

7. Установлено, что в зависимости от природы комплексного соединения и его прочности наблюдается различный механизм катодного процесса, обусловленный или химической поляризацией, или концентрационной.

8. При исследовании зависимости энергии активации от поляризации установлен сложный механизм электродного процесса в растворах комплексных соединений. В зависимости от условий электролиза возможны различные механизмы электродного процесса с постепенным переходом одного в другой.

9. Установлено, что механизм катодного процесса зависит не только от природы комплексообразователя, но и от его концентрации.

10. Исследование зависимости энергии активации от потенциала поляризации и концентрации комплексообразователя позволило выяснить условия, при которых кинетика электролиза определяется процессом разложения комплексного иона и условия, при которых лимитирующее значение имеет диффузия. Установлены условия постепенного перехода химической поляризации в концентрационную.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
13. II. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951.
2. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 883, 1950; С. В. Горбачев и Е. П. Ангелопуло, Юбилейная научно-техническая конференция МХТИ им. Д. И. Менделеева, Тезисы докладов, 1945; Н. П. Жук, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1948. С. В. Горбачев и Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951. Е. П. Старостенко; Диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1950.

ДИСКУССИЯ

К ТЕОРИИ МАЯТНИКОВОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ТВЕРДОСТИ

Д. Б. Гогоберидзе

Впервые маятниковый метод измерения твердости был предложен Д. И. Менделеевым [1, 2]. Изучая колебания коромысла весов этого своеобразного маятника, он установил, что характер затухания его колебаний зависит от материала опоры, на которую опирается это коромысло, и высказал мысль о том, что, используя эту зависимость, можно измерять твердость тела. Д. И. Менделеев предполагал в дальнейшем разработать этот метод: нам известно, что он построил два образца маятников для измерения твердости и проводил с ними измерения, но ни описания своих приборов, ни результатов, им полученных, он не опубликовал. Только в наше время ученик Д. И. Менделеева, Младенцев [3], опубликовал описание построенных Д. И. Менделеевым приборов. Изучая колебания весов, он для этого своеобразного маятника указал на то, что характер его колебаний зависит не только от материала подкладки, но и от веса применяемого маятника и от формы его опор. Далее он указал, что логарифмический декремент этого маятника не остается постоянным, но меняется со временем. Само затухание качаний маятника Менделеев приписывал в основном трению опоры о подкладку, но считал, что известную роль в ходе затухания могут играть и упругая, и пластическая деформации подкладки. Эти важнейшие результаты Д. И. Менделеева до сих пор еще не признаны многими исследователями.

Примерно в середине двадцатых годов (1922—1929 гг.) рядом исследователей как советских (В. Д. Кузнецов [4, 5], П. А. Ребиндер [6]), так и иностранных (Ле-Ролан [7, 8], Герберт [9]) маятниковый метод был вновь предложен. При этом эти исследователи полностью игнорировали результаты исследований Д. И. Менделеева. В. Д. Кузнецов пишет в своей «Физике твердого тела», что он считает, что соображения, развитые Д. И. Менделеевым, в частности, относительно непостоянства логарифмического декремента, не применимы к маятникам его типа вследствие разницы в конструкции.

Другие авторы маятниковых методов измерения твердости вообще ничего не высказывали по этому поводу. Между тем не только Д. И. Менделеев, но и ряд советских исследователей, как М. И. Койфман [10, 11] с сотрудниками и Б. В. Ильин [12], указывали на большую роль, которую играет процесс трения в ходе затухания маятника. С другой стороны, и Герберт и Ле-Ролан подтвердили указание Д. И. Менделеева на то, что логарифмический декремент маятников не остается постоянным в ходе затухания.

На изменении времени колебания маятника в результате наклепа, производимого его опорой в изучаемом металле, Герберт даже основал метод измерения способности тела принимать наклеп. В своем методе измерения твердости В. Д. Кузнецов в качестве критерия твердости предлагает взять или величину логарифмического декремента (считая его постоянным), или уменьшение величины амплитуды колебания за определяемое время, или же время, необходимое для получения убывания амплитуды на определенную величину, или, наконец, амплитуду какого-то определенного, например, пятого (или десятого) колебания при заданной величине начальной амплитуды. В. Д. Кузнецов в первом томе своей «Физики твердого тела» прямо говорит, что считает все эти критерии твердости эквивалентными и дающими величину поверхностной энергии изучаемого тела. Между тем нужно отметить, что твердости, определяемые по этим различным критериям, имеют разную размерность и, следовательно, представляют собой разные физические величины.

Герберт в своем маятниковом методе тоже предлагает четыре разных критерия твердости, которые, как указывают И. С. Гаев [13], а также и Вильямс [14], дают несравнимые друг с другом результаты.

П. А. Ребиндер, для того чтобы устранить произвол в определении твердости, предлагает оценивать твердость по величине подкасательной на кривой затухания маятника, построенной в системе координат время—логарифм амплитуды, считая эту кривую прямой линией, т. е. допуская постоянство логарифмического декремента маятника.

В. Д. Кузнецов считает, что твердость, измеренная маятниковым методом, характеризует собой поверхностную энергию изучаемого тела, а П. А. Ребиндер считает, что твердость, измеренная маятниковым методом, пропорциональна работе диспергирования изучаемого вещества опорами маятника. Повидимому, они оба полагают, что

результаты измерения твердости по предлагаемым им методам не зависят от условий измерения, а определяются исключительно изучаемым телом. Это вытекает прежде всего из того, что В. Д. Кузнецов утверждает, что твердость, измеренная маятниковым методом, равна поверхностной энергии изучаемого тела, а поверхностная энергия изучаемого тела не может меняться с весом маятника или с изменением радиуса кривизны его опор.

Что касается П. А. Ребиндера и его сотрудников, то они во всех своих работах всегда подчеркивают, что твердость, измеренная маятниковым методом, определенным образом связана с другими физическими свойствами изучаемого тела и, следовательно, тоже не должна зависеть от условий измерения. Сотрудница П. А. Ребиндера, Т. А. Любимова [15] не различает даже твердости, измеренной обычным маятником П. А. Ребиндера и особым маятником своей конструкции весом в 24 кг и с шарикоподшипниковыми опорами. Однако эти заключения указанных авторов не основательны. Удивительно, как они делали подобные заключения, не изучив детально маятникового метода.

Для того чтобы иллюстрировать изменения величины амплитуды колебания маятника со временем в зависимости от взятого интервала времени и от направления плоскости колебаний, приведем наши измерения [16, 17], сделанные с маятником весом в 3744 г с опорами в виде агатовых шариков радиусом в 1 мм на монокристалле каменной соли, как на подкладке.

Таблица 1

Затухание маятника с опорами из двух шариков, опирающихся на монокристаллы каменной соли, по нашим измерениям

Заданное изменение амплитуды	Время затухания маятника	
	кам. соль (100) ориентир плоскости кол.	кам. соль (110) ориентир плоскости кол.
От a до $^7/_8\ a$	12,9	13,0
» » $^3/_4\ a$	28,2	29,4
» » $^2/_3\ a$	40,0	41,0
» » $^1/_2\ a$	62,2	65,8
» » $^1/_3\ a$	91,2	98,5
» » $^1/_4\ a$	112,5	125,5

Так как поверхностная энергия грани кристалла не может зависеть от направления колебания маятника, то эта таблица, с одной стороны, подтверждает, что маятниковая твердость не есть поверхностная энергия, а с другой,—указывает на то, что

Таблица 2

Изменение твердости по В. Д. Кузнецову в зависимости от условий измерения (по измерениям Д. Б. Гогоберидзе и М. П. Беспечного)

Испытуемые материалы	Твердость по времени затухания	
	1. Опоры—2 сапфир. иглы 2. Вес маятн. $P=2877$ г 3. Измен. амплитуды от 4 до 3,5 см	1. Опоры—2 шаров. агат. опоры, $r=1$ мм 2. Вес маятн. $P=3747$ г 3. Изм. амплитуды от 4 до 3,5 см
Сталь, полирован.	70,0	101,0
Латунь, »	57,5	35,3
Латунь, травлен.	48,0	27,0
Каменная соль (100)	18,2	12,9

убывание амплитуды на определенную долю изменяется в зависимости от того, какая это доля, т. е. что логарифмический декремент не постоянен.

Для иллюстрации изменений твердости по одному и тому же критерию в зависимости от веса маятника приведена табл. 2.

Из этой таблицы наглядно видно, что не очень большое изменение условий измерения, а именно веса маятника и опор, приводит к сильному изменению получаемого результата. Разумеется, это было бы невозможно, если бы маятниковая твердость действительно была бы поверхностной энергией или была бы непосредственно связана с какой-либо другой физической постоянной изучаемого вещества.

Самый метод определения твердости, введенный П. А. Ребиндером, по длине подкасательной очень произволен в том случае, если точки в полулогарифмическом масштабе не ложатся на прямую. В этом случае величина H*:

$$H = \frac{\tau}{2,303\,(\lg A_0 - \lg A)},$$

сильно зависит от τ, т. е. от того, как часто ведутся отсчеты. Действительно, хорошо известно, что тангенс угла наклона касательной меняется у кривой линии от точки к точке. Таким образом, предложенный П. А. Ребиндером способ оценки твердости имеет известные преимущества перед методами В. Д. Кузнецова только в том случае, если кривая $\lg A - \tau$ представляет собой прямую линию. Однако, как это ясно видно из измерений и рисунков самого П. А. Ребиндера и Н. А. Калиновской, приведенных в их основной работе, и как это показывают наши измерения [16, 17], эта линия обычно бывает кривой. Это соответствует тому обстоятельству, что логарифмический декремент маятника не остается постоянным.

Таблица 3

Зависимость твердости по П. А. Ребиндеру для разных материалов от условий измерения (измерения Гогоберидзе и Беспечного)

Опора маятн.—2 сапфиров. иглы

Наименование испытуемого материала	P_1 245	P_2 506	P_3 850	P_4 1139	P_5 1545	P_6 1806	P_7 2272	P_8 2877
Стекло, зерк.	368	1640	1930	—	2150	1879	1640	1230
Сталь, полир.	403	860	948	860	816	768	623	560
Латунь, полиров.	398	864	904	864	589	536	470	449
Латунь, травл.	374	687	880	728	627	557	494	392
Каменная соль (100)	224	313	275	260	204	184	160	137
Каменная соль (110)	—	—	—	—	—	—	—	—
Алюминий	275	344	344	260	—	—	—	—
Свинец	104	122	122	—	—	52	—	—
Эбонит	363	375	498	—	—	—	—	—
Плексиглас	360	564	582	—	450	351	—	—

Опора маятн.—2 шаров. агат., $r=1$ мм

Наименование испытуемого материала	P_1 245	P_2 506	P_3 850	P_4 1139	P_5 1545	P_6 1806	P_7 2272	P_8 2871	P_9 3747
Стекло зерк.	514	1672	—	—	—	—	—	—	—
Сталь, полир.	500	1480	2040	2280	—	1420	1336	840	812
Латунь, полир.	494	1504	1896	2100	1412	682	562	400	292
Латунь, травл.	522	1252	1214	1664	603	591	—	331	243
Каменная соль (100)	404	385	287	287	—	272	—	149	95
Каменная соль (110)		404	475	486	—	312	—	170	103

* Здесь H — твердость по П. А. Ребиндеру, A_0 — начальная амплитуда, A — амплитуда через промежуток времени τ.

Правда, нам удалось показать, что для каждого вещества можно подобрать такой вес маятника и радиус кривизны опор, при которых эта кривая оказывается прямой. Однако эти факторы для разных тел с разными свойствами меняются различно. Таким образом, если даже согласиться производить для каждого тела измерения в тех условиях, когда логарифмический декремент постоянен, то эти условия (например, вес маятника) будут для разных тел разными, и результаты будут не сравнимы друг с другом. Однако, даже отвлекаясь от влияния этого фактора, легко видеть, что твердость по П. А. Ребиндеру остается не постоянной в зависимости от условий измерения.

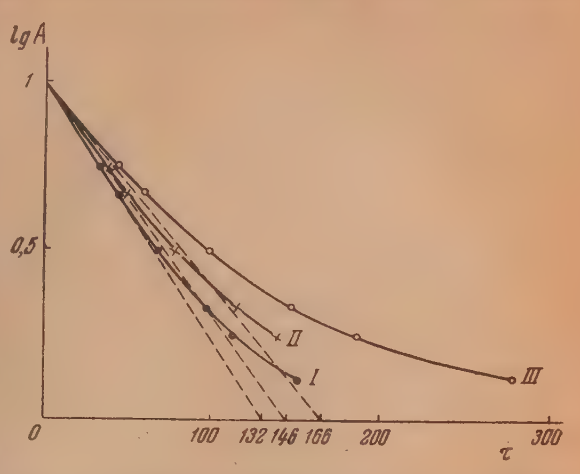


Рис. 1. Изменение твердости по П. А. Ребиндеру при разных весах маятника, опирающегося на одинаковые опоры и помещенного на одну и ту же изучаемую поверхность

Для того чтобы показать, как зависит твердость по П. А. Ребиндеру от условий измерения, приведем следующую таблицу, составленную по нашим измерениям (табл 3).

Приведем также рис. 1, на котором изображен вид кривых (lg A — τ) и указана примерная величина твердости по П. А. Ребиндеру при разных условиях измерения для одного и того же тела. Из этих кривых мы видим, что твердость по П. А. Ребиндеру отнюдь не является постоянной величиной, но что она сильно меняется в зависимости от условий измерения. Из этого рисунка видно также, что если менять интервал времени, через который велись отсчеты, то величина твердости по П. А. Ребиндеру изменяется.

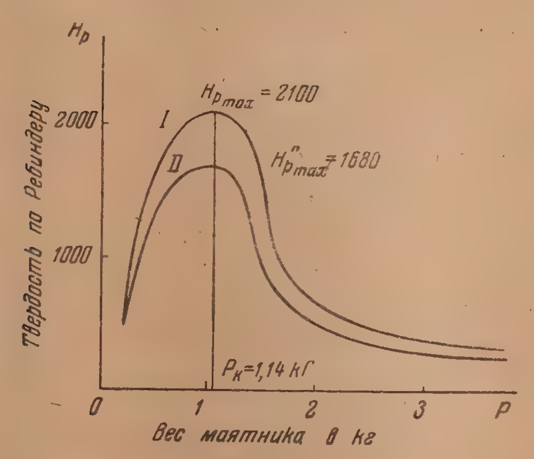


Рис. 2. Зависимость твердости, измеряемой по методу П. А. Ребиндера, от веса маятника. Опоры маятника — два агатовых шарика с радиусом кривизны $r = 1$ мм. *I* — латунь полированная; *II* — латунь, полированная и затем протравленная (снят слой 57 μ)

На рис. 2 изображена зависимость твердости по П. А. Рибиндеру от веса маятника на двух разных материалах подкладки полированой латуни и травленой полированой латуни при шаровых агатовых опорах радиусом в 1 мм.

Насколько нам известно, до сих пор в литературе не была отмечена зависимость твердости по П. А. Ребиндеру и по В. Д. Кузнецову от условий измерения, и все исследователи, работающие в этой области, и, в частности, сами авторы маятниковых методов считали ее постоянной*. Таким образом, они допускали крупную ошибку. На чем основывалась их уверенность, нам совершенно непонятно.

---

* В проведении экспериментальной части настоящей работы принимал участие М. П. Беспечный.

Выводы

В работе показано, что величины твердости, измеренные по П. А. Ребиндеру и В. Д. Кузнецову, не являются постоянными для данного изучаемого материала, но меняются как в зависимости от применяемого для оценки твердости критерия, так и в зависимости от веса маятника и от формы его опор. В связи с этим указывается, что твердость по В. Д. Кузнецову и твердость по П. А. Ребиндеру не есть величина, зависящая только от изучаемого тела, но сильно меняющаяся в зависимости от условий измерения.

Ленинград

Поступило
I.IX. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Опытное исследование колебания весов, СПб., 1898.
2. D. I. Mendeleef, Proc. Roy. Soc. A. 63, 454, 1898.
3. Д. И. Менделеев, Младенцев, Временник Главной палаты мер и весов, вып. 3 (15), 288, 1929.
4. В. Д. Кузнецов, Журн. техн. физ., 6, 33, 1929.
5. В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, 1, Томск. 1937.
6. П. А. Ребиндер и Н. А. Калиновская, Журн. техн. физ., 11, 726, 1932.
7. P. Le-Rolland, Ann. de Phys., 17, 165, 1922.
8. P. Le-Rolland, Rev. de Mèt., 23, 567, 1926.
9. E. G. Herbert, Journ. of Sci. Insr., 4, 423, 1926.
10. М. И. Койфман, Минеральное сырье, 11, вып. 8—9, 29 и вып. 10, 27.
11. М. И. Койфман и О. А. Сокова, Журн. техн. физ., 6, 1713, 1936.
12. Б. В. Ильин, Коллоидный журн., 1, 317, 1935; Б. В. Ильин, В. Н. Иванов и Н. П. Захаров, Журн. техн. физ., 5, 1192, 1935.
13. И. С. Гаев, Испытание металлов, Кубуч, Ленинград, 1933.
14. S. R. Williams, Hardness and hardness measurements, Am. Sc. for Met. Cleveland, Ohio. 1942.
15. Б. Л. Любимова, Журн. техн. физ., 20, 1335, 1950.
16. Д. Б. Гогоберидзе и М. П. Беспечный, Журн. техн. физ., 20, 1353, 1950.
17. Д. Б. Гогоберидзе, Вестн. машиностр., 1, 80, 1951.

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ

Н. П. Жук

Влияние температуры представляет большой теоретический и практический интерес для скоростных процессов. Оно является центральным вопросом в учении о скоростях химических реакций [1]. Большая плодотворность изучения этого влияния на скорость процессов электролиза показана в работах С. В. Горбачева и его школы [2]. Температурный ход коэффициента диффузии, связывающий подвижность атома с его состоянием в решетке, является основным стержнем и при изучении процессов диффузии в твердых телах [3]. Окисление металлов — типичный пример реактивной (или реакционной) диффузии, является широко распространенным в практике коррозионным процессом. Поэтому работы по этому вопросу несомненно заслуживают самого серьезного внимания. В числе таких работ следует указать на монографию В. И. Архарова [4], посвященную механизму окисления металлов при высоких температурах, в первую очередь, важнейших материалов современной техники — железа и стали. Как показал ряд исследований, результаты которых обобщены в книге В. И. Архарова, роль диффузии металла и кислорода сквозь окалину очень велика. Окисление металлов при высоких температурах следует рассматривать как процесс реактивной диффузии кислородных атомов и металла (повидимому, в виде ионов и электронов) навстречу друг другу через кристаллические решетки твердых фаз, образующих окалину.

Исследования В. И. Архарова, в результате которых ему в основном удалось построить структурную картину процесса окисления металлов, являются весьма интересными и плодотворными, но ряд высказываемых им положений, в основе которых лежат досадные ошибки, представляются сомнительными. Труды В. И. Архарова сейчас широко цитируются в литературе [5—7], поэтому обсуждение этих ошибок является своевременным и полезным.

Дело в том, что, установив изменение хода процесса окисления железа и стали при переходе температурной границы, выше которой в окалине появляется вюстит (для чистого железа она лежит при 570° С; для различных марок низколегированных сталей она лежит в интервале 500—850° С), что приводит к быстрому росту скорости окисления с температурой («корреляция между образованием вюстита в окалине стали и усилением окисляемости последней»), В. И. Архаров дает неверное физическое его истолкование. По В. И. Архарову, при возникновении вюститного слоя высокий энергетический барьер на пути перехода от металлического железа к слою Fe_3O_4 разбивается на две меньшие ступени, что требует меньших затрат энергии на активацию атомов, и чем облегчается переход ионов из металлической фазы в наружные слои окалины ([4], стр. 110, 134—135). По совершенно необъяснимой причине автор не замечает, что его объяснение противоречит приведенным им собственным опытным данным. В самом деле, расчет кажущейся энергии активации процесса из угловых коэффициентов прямых фиг. 21 ([4], стр. 84)* дает значение Q при отсутствии вюститного слоя, равное 6000—6400 кал, а в его присутствии $Q = 22\,000—23\,000$ кал. Аналогичные результаты получаются и при обработке данных фиг. 23 ([4], стр. 89). Таким образом, вопреки В. И. Архарову [4] и О. А. Есину и П. В. Гельду ([7], стр. 397), из графиков, представляющих зависимость логарифма скорости окисления железа и стали (или логарифма прироста веса образца) от величины, обратной абсолютной температуре, вовсе не следует, что значение энергии активации скачкообразно понижается при температурах, соответствующих вышеуказанному интервалу, и что с появлением в окалине заметного слоя вюстита окисление железа существенно ускоряется вследствие снижения кажущейся энергии активации процесса. В действительности имеет место обратное явление — повышение энергии активации процесса.

Допущенная В. И. Архаровым принципиальная ошибка при физическом истолковании полученных им опытных данных встречается и у других авторов [7, 8] и связана с неверным пониманием влияния температуры на скоростные процессы. Представление о том, что при сопоставлении двух скоростных процессов большей скорости всегда отвечает меньшее значение кажущейся энергии активации процесса, является ошибочным.

* На этом графике имеет место опечатка: обозначения A и $Б$ следует поменять местами.

Так, в случае диффузионных процессов температурная зависимость основной величины, характеризующей их скорости (коэффициента диффузии), подчиняется экспоненциальному закону и может быть приближенно выражена уравнением

$$D = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}, \qquad (1)$$

где D — коэффициент диффузии; A — постоянная, формально равная коэффициенту диффузии при температуре, равной бесконечности; Q — энергия активации (или теплота разрыхления); R — газовая постоянная; T — абсолютная температура. Обе основные постоянные скорости диффузии A и Q, хотя и могут быть ориентировочно рассчитаны в некоторых случаях [3, 6], обычно определяются из опытных данных для каждого конкретного случая диффузионного процесса.

Это уравнение, хорошо оправдывающееся во всех исследованных диффузионных процессах, в том числе и при газовой коррозии металлов [4, 9, 10], в координатах $\lg D - \frac{1}{T}$ преобразуется в уравнение прямой

$$\lg D = \lg A - \frac{Q}{2{,}303\, RT}. \qquad (2)$$

Из уравнения видно, что на величину коэффициента диффузии влияет как значение постоянной A, так и значение постоянной Q. При этом энергия активации Q характеризует изменение коэффициента диффузии с температурой, но ничего не говорит о его абсолютной величине. Два процесса с равными энергиями активации могут сильно отличаться своими коэффициентами диффузии благодаря различию в постоянных A. При неравенстве коэффициентов диффузии двух процессов в исследованном интервале температур большим коэффициентом диффузии может обладать процесс как с большей, так и с меньшей энергией активации. Если при какой-либо исследованной температуре коэффициенты диффузии двух процессов равны, то выше этой температуры процессу с меньшей энергией активации отвечает меньший коэффициент диффузии, а ниже этой температуры — коэффициент диффузии больший, чем у процесса с большей энергией активации. Только для двух процессов с равными постоянными A (весьма редкий случай) меньшие значения коэффициента диффузии будут всегда наблюдаться у процесса с большей энергией активации. Переход от коэффициента диффузии к скоростям диффузии, которые ему пропорциональны, не вносит ничего принципиально нового в приведенные выше соображения.

Все это справедливо и для рассматриваемого случая реактивной диффузии — окисления железа. Отсюда следует вывод о том, что, вопреки мнению ряда авторов [4—7], коэффициент диффузии железа в FeO не всегда выше его коэффициентов диффузии в других окислах. Из приведенных В. И. Архаровым опытных данных следует, что скорости наблюдаемых процессов реактивной диффузии при отсутствии и в присутствии слоя FeO в точке пересечения прямых, соответствующей установленной температурной границе, равны; выше этой температуры скорость второго процесса больше скорости первого процесса; ниже этой температуры скорость второго процесса меньше скорости первого процесса, т. е. опыт показывает, что при более низких температурах при наличии слоя вюстита в окалине следует ожидать меньшие скорости реактивной диффузии, чем при отсутствии этого слоя. Это подтверждается данными фиг. 25 и 26 ([4], стр. 93—94), которые указывают на то, что марганцовистая и медистая стали при температурах ниже 600° С более жаростойки, чем большинство исследованных В. И. Архаровым сталей ([4], стр. 89), и что марганцовистая сталь при температурах ниже 700° С более жаростойка, а при температурах выше 700° С менее жаростойка, чем медистая сталь.

Ясно, что вся аргументация, приводимая В. И. Архаровым ([4], стр. 109—110, 134—135, 162) и другими авторами для объяснения высокой скорости диффузии железа в FeO, нуждается в коренном пересмотре для объяснения низких значений этой скорости при низких температурах и быстрого ее увеличения с ростом температуры, а сформулированный В. И. Архаровым «принцип жаростойкости при данной температуре» требует внесения соответствующих исправлений. Естественно, что некоторые выводы, сделанные из этого принципа автором, находятся в явном противоречии с его опытными данными. Так, на основании установленной в исследованиях Д. А. Прокошкина и А. Б. Альтмана большей окисляемости стали, содержащей 0,08—0,09% свинца, в области высоких температур (850°—1200° С), чем стали аналогичного состава, но без свинца, нет никаких оснований ожидать, что свинец, находясь в стали, будет способствовать повышенному ее окислению, сравнительно со сталью, не содержащей свинца, и при температурах ниже 570° С, как это полагает В. И. Архаров ([4], стр. 95). Его собственные опытные данные по окислению марганцовистой и медистой стали, упомянутые выше, говорят об обратном.

Надо полагать, что изменения в механизме процесса реактивной диффузии в общем

случае могут сопровождаться и более резкими изменениями постоянной A уравнений (1), (2), нежели это имеет место при изменении угла наклона прямых $\lg D$ (или $\lg \Delta g) = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Такой ход этой зависимости найден, например, для превращения Fe-α ⇄ ⇄ Fe-γ ([10], стр. 14). С этой точки зрения представляется совершенно неоправданной подгонка В. И. Архаровым хода этих зависимостей на фиг. 23 ([4], стр. 89) под один шаблон. Так, для стали ШХ (фиг. 23, г) в области, соответствующей отсутствию заметного слоя вюстита, правдоподобнее более пологий ход прямой через три опытные точки (с соответственно меньшим значением энергии активации, более близким к ее значению для других марок стали в этой области) с последующим скачкообразным переходом к новой, более крутой прямой. В связи с этим становится понятным и отсутствие у В. И. Архарова на графиках $\lg \Delta g = f\left(\frac{1}{T}\right)$, данных фиг. 20 и 22 ([4], стр. 83 и 88), соответствующих самым низким температурам, которые дают более сложные зависимости, от исследования и объяснения которых он уклоняется. Вместе с тем эти области также представляют большой интерес для исследователей. В частности, при низких температурах для железа (до 375° С) и никеля (до 650° С) наблюдается логарифмический закон роста окисной пленки во времени [10, 11], который наблюдается и у ряда других металлов и сплавов и прямо не следует из обычного диффузионного механизма, приводящего к параболической зависимости. Если решение этого вопроса для окисления бинарных сплавов намечено в работах А. А. Смирнова [12], связывающего изменение скоростей диффузии компонентов сплава в окисной пленке, зависящих от состава окисла, с изменением этого состава по мере удаления от границы раздела металл — окисел, то для простых металлов он до сих пор не получил своего удовлетворительного теоретического обоснования. Обе теории Мотта [13] не соответствуют опытным данным и не объясняют истинного механизма явления. Интересная мысль, высказанная П. Д. Данковым [14] о том, что образование плотной напряженной пленки окисла создает еще одно условие, тормозящее диффузию реагентов через нее — перепад давлений, обусловленный ее механическим состоянием и растущий с увеличением толщины пленки, к сожалению, не получил своего дальнейшего развития.

Исследование температурного влияния является настолько эффективным и плодотворным методом, что приходится сожалеть о том, что В. И. Архаров ограничился использованием его только для установления корреляции между началом ускоренного окисления железа и появлением вюстита в окалине. Между тем, насколько об этом позволяют судить приведенные им опытные данные по зависимости увеличения веса образцов от температуры при окислении различных марок стали ([4], фиг. 22 и 23), можно заключить, что довольно заметные и представляющие не меньший интерес изменения хода процесса окисления стали имеют место и при температурах порядка 800° и 900° С. Эти изменения весьма явственно выражены в данных Г. В. Акимова ([9], стр. 77) для коррозии стали с 0,6% С при температуре порядка 800° С и в данных Гадфилда ([9] стр. 88) для коррозии углеродистой стали с 0,17% С при температурах 800—900° С. Даваемое Г. В. Акимовым объяснение наблюдаемого перелома кривой, как соответствующего предполагаемым им различным скоростям коррозии α-железа и γ-железа, правдоподобно и для отклонений наблюдаемых в данных В. И. Архарова для некоторых марок стали при температуре порядка 900° С, которая соответствует температуре перехода Fe — α ⇄ Fe-γ при низком содержании углерода в стали. Для коррозии железа в CO_2, насыщенной водой, такое влияние α ⇄ γ превращения на скорость процесса отмечено при температуре около 960° С [10]. Изменения хода процесса окисления этих же марок стали у В. И. Архарова при температурах порядка 800° С, которые соответствуют точке Кюри (770° С), указывают на то, что, повидимому, на скорость этого процесса оказывает влияние не только кристаллическая решетка железа (Fe-α ⇄ Fe-γ), но и магнитные превращения (Fe-α ⇄ Fe-β).

В заключение следует указать на то, что правильное понимание и истолкование влияния температуры на скорость реактивной диффузии вообще и для случая окисления железа и стали, в частности, в широком интервале температур, равно как и новых отмеченных отклонений для окисления стали при температурах около 800 и 900° С представляет не только формальный или теоретический интерес, но имеет и большое практическое значение.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступила
26. V. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Раковский, Введение в физическую химию, 591, ОНТИ, 1938.
2. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950; Рефераты докладов на совещании по электрохимии, 56, 81, Изд-во АН СССР, 1950; С. В. Горбачев и Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951; С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951.
3. В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, 9, ГИЗ Т-ТЛ, 1949.
4. В. И. Архаров, Окисление металлов при высоких температурах, Металлургиздат, 1945.

5. А. П. Гуляев, Металловедение, 417, Оборонгиз, 1948.
6. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, 262—264. Металлургиздат, 1949.
7. О. А. Есин и П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 1, 391, Металлургиздат, 1950.
8. С. Т. Ростовцев, Теория металлургических процессов, 70—71, Металлургиздат, 1945.
9. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 1946.
10. H. H. Uhlig, The Corrosion Handbook, N. Y., 1948.
11. Г. Тамман, Металловедение, ОНТИ, 1935.
12. А. А. Смирнов, ЖЭТФ, 14, 46, 1944; А. Н. Орлов и А. А. Смирнов, Журн. техн. физ., 19, 550, 1949.
13. Н. Мотт и Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИИЛ, 1950.
14. П. Д. Данков, ДАН, 51, 449, 1946.



ПАВЕЛ ДАВЫДОВИЧ ДАНКОВ

Советская физическая химия понесла тяжелую утрату: 6 января 1952 г. после продолжительной болезни скончался профессор Павел Давыдович Данков.

С именем П. Д. Данкова в советской науке связано плодотворное развитие, а в значительной степени и создание кристаллохимии поверхностных слоев.

Работы в этой области были выполнены П. Д. Данковым преимущественно в организованной и руководимой им лаборатории структуры поверхностных слоев Института физической химии Академии Наук СССР.

Из ряда структурно-химических проблем в качестве основной линии своих работ П. Д. Данков избрал кристаллохимию металлических поверхностей. Этот выбор был глубоко мотивированным.

Поверхность металла является неизбежной областью его контакта с внешней средой большей или меньшей степени агрессивности. Физико-химическая устойчивость этой поверхности нередко определяет технологическую ценность металла или сплава. Поэтому понятно, что в огромной области современного металловедения физико-химия металлических поверхностей — проблема их строения, окисления, активации, защиты — занимает одно из ведущих мест. Возникновение твердой металлической фазы, ее каталитические свойства в тонких слоях, реакции металлических фаз с агрессивными средами, образование защитных оксидных пленок на металлах, кинетика роста этих пленок, определение их структуры методом электронографии, диффузия кислорода в защитных пленках, влияние термодинамических факторов на их толщину, механизм образования и роста зародышей — таков широкий круг вопросов кристаллохимии металлического состояния, которые охвачены работами П. Д. Данкова.

В первых работах П. Д. Данкова (1930—1935 гг.), относящихся к области катализа, ему в результате применения оригинальной методики удалось обнаружить новые каталитические свойства тонких металлических слоев (платины, никеля, серебра, цинка, кадмия), а именно — их высокую активность и прохождение этой активности через максимум с увеличением толщины слоя. Новый тип открытых П. Д. Данковым тонкослойных катализаторов был эффективно применен к окислению сернистого газа, к полимеризации дивинила и гидрогенизации этиленовой связи.

Полученные результаты были развиты П. Д. Данковым путем применения рентгенографического анализа к исследованию катализаторов. Здесь П. Д. Данковым были получены важные результаты, имеющие несомненный научный интерес: им было найдено, что каталитическая активность не растет непрерывно с увеличением степени дисперсности катализатора, как это допускалось большинством ученых, а проходит через острый максимум при величине кристаллов порядка 40—50 Å.

Эти исследования привели П. Д. Данкова к фундаментальному вопросу — о зарождении металлической фазы и об условиях ее устойчивости.

Разработка этой области была начата П. Д. Данковым в Коллоидно-электрохимическом институте Академии Наук СССР, основанном акад. В. А. Кистяковским.

Особенно серьезное значение имеет обобщение, выраженное П. Д. Данковым в форме «принципа кристаллохимического соответствия». Согласно этому принципу химическое превращение на поверхности твердого тела идет таким образом, чтобы в возникающей новой фазе возможно ближе сохранилось расположение атомов исходной решетки. При этом возникающая и материнская фаза сопрягаются кристаллическими плоскостями с наиболее близкими параметрами. Чем точнее выполняется принцип кристаллохимического соответствия, тем меньше работа образования двухмерного зародыша, тем легче образование новой фазы, тем прочнее и непроницаемей получающаяся пленка (например, окисная пленка на металле). Этот принцип П. Д. Данкова помогает теоретическому выяснению таких важных проблем, как защита металлов поверхностными окисными пленками — получение нержавеющих и жароупорных сталей, образование оксидной изоляции, борьба с коррозией металлов и т. п.

Этот же принцип может быть использован для уточнения механизма образования и проявления скрытого фотографического изображения.

В том же русле кристаллохимических представлений лежат содержательные работы П. Д. Данкова по явлениям электрокристаллизации (совместно с К. М. Горбуновой), по подтверждению фильмовой теории пассивности акад. В. А. Кистяковского и др.

Высокая экспериментальная техника этих исследований — рентгенография, электронография, прецизионная микроскопия — явилась существенным фактором их успеха и обеспечила признанный авторитет лаборатории П. Д. Данкова в области структурного анализа поверхностных слоев.

Советские физико-химики высоко ценили и уважали П. Д. Данкова не только как талантливого исследователя, но и как горячего ученого-патриота, для которого благо Социалистической родины и советской науки стояли впереди всех личных интересов.

Смерть оборвала научную деятельность П. Д. Данкова на высоте его творческих достижений.

Образ П. Д. Данкова — передового ученого, горячего патриота и глубоко принципиального человека будет жить в памяти советских физико-химиков.

Н. И. Кобозев

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ КАК ФУНКЦИЯ ПРИВЕДЕННОГО ОБЪЕМА

Л. Д. Воляк

В настоящее время не имеется еще надежной и точной теории поверхностного натяжения жидкостей. Это находится в связи с теми исключительными трудностями, которые встречаются на пути построения теории жидкого состояния вообще. Было сделано много попыток отыскать выражение для зависимости поверхностного натяжения жидкостей от их термодинамических параметров.

В своей теории капиллярности [1] Ван-дер-Ваальс пришел к универсальному выражению зависимости поверхностного натяжения жидкостей от приведенной температуры m:

$$\sigma = T_k^{1/3} P_k^{2/3} \varphi(m),$$

$m = \frac{T}{T_k}$, T — абсолютная температура, T_k и P_k — критические параметры.

Вида функции $\varphi(m)$ Ван-дер-Ваальс не установил, но опыт показывает [2], что для многих жидкостей ее можно считать пропорциональной $\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^n$:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^n, \tag{1}$$

где значения показателя степени n для различных жидкостей заключены приблизительно между $n = 1{,}2$ и $n = 1{,}3$, σ_0 — постоянная для данной жидкости величина.

Но ко многим жидкостям уравнение (1) при постоянных σ_0 и n неприменимо вовсе.

Этвеш [3] установил правило о линейной зависимости молярной поверхностной энергии $\sigma\left(\frac{M}{D}\right)^{2/3}$ от температуры:

$$\sigma \left(\frac{M}{D}\right)^{2/3} = K(T_k - T - \delta), \tag{2}$$

M — молекулярный вес, D — плотность жидкости, δ — константа, $\delta \approx 6-8°$.

Уравнение (2) приложимо только к так называемым нормальным (не ассоциированным) жидкостям и в интервале температур, не доходящих приблизительно на 20° до критической точки. При этом значения константы K для различных жидкостей заключены между

$$K = 2 \quad \text{и} \quad K = 2{,}2, \text{ в среднем, } K = 2{,}12.$$

Формула Этвеша представляет поверхностное натяжение как функцию и температуры и плотности. Ее теоретическое обоснование может быть дано при помощи теории соответственных состояний [1].

А. И. Бачинский в 1921 г. [4] предложил эмпирическое выражение для зависимости поверхностного натяжения от плотности D жидкости и ее пара d:

$$\sigma = C\,(D - d)^4, \tag{3}$$

C — постоянная для данной жидкости величина.

Соотношение (3) удовлетворяет опыту с точностью до 5% для всех жидкостей в широком интервале температур, не доходящем приблизительно на 50° до критической точки. При приближении к критической точке формула (3) при постоянном значении C очень сильно расходится с опытом, объяснение этому дает термодинамика [5], которая показывает, что

$$\lim_{T \to T_k} C = \lim_{T \to T_k} \frac{\sigma}{(D - d)^4} = \infty.$$

Формулы Ван-дер-Ваальса, Этвеша и А. И. Бачинского являются лучшими из предложенных до сих пор. При этом формула (3) А. И. Бачинского обладает преимуществом универсальности — она применима одинаково ко всем жидкостям без необходимости подразделения их на нормальные и ассоциированные.

Разыскание эмпирических выражений для поверхностного натяжения жидкостей представляет большой интерес. Но нам кажется весьма сомнительной возможность отыскать универсальное выражение для зависимости поверхностного натяжения жидкостей от температуры.

Еще Ван-дер-Ваальс в своей термодинамической теории капиллярности [1] показал, хотя и не вполне строго, что поверхностное натяжение жидкостей является функцией плотности. Это вполне соответствует тому, что поверхностное натяжение тесно связано с величиной сил молекулярного взаимодействия, зависящих от расстояния между молекулами, пропорционального корню кубичному из удельного объема. Поэтому нам кажется более надежным искать выражение для зависимости поверхностного натяжения от плотности, как это впервые указал А. И. Бачинский формулой (3).

Анализируя имеющиеся данные для поверхностного натяжения жидкостей, мы пришли эмпирически к универсальному выражению зависимости поверхностного натяжения от приведенного объема φ:

$$\sigma = A e^{-12{,}1\,\varphi}, \tag{4}$$

$\varphi = \dfrac{v}{v_k}$, v и v_k — удельный и удельный критический объемы жидкости, A — постоянная для данной жидкости величина.

В нижеследующих таблицах приведены результаты приложения формулы (4) к различным жидкостям. Данные для σ и v жидкостей взяты из справочника физико-технических величин [2], данные для σ воды взяты из [6].

Проведенными нами расчетами установлено, что формула (4) в той же мере приложима и к другим соединениям, для которых константа A имеет при этом следующие значения:

метилацетат $C_3H_6O_2$ . . .	$A = 1585$
метилизобутират $C_5H_{10}O_2$	$A = 1425$
этиловый эфир $C_4H_{10}O$ . .	$A = 1442$
этилформиат $C_3H_6O_2$ . . .	$A = 1589$
этилпропионат $C_5H_{10}O_2$.	$A = 1422$

Приведенные таблицы показывают, что формула (4) вполне удовлетворительно описывает поверхностное натяжение жидкостей как нормальных (бензол, хлорбензол и др.), так и ассоциированных (вода, этиловый спирт).

Таблица 1

Вода: $\sigma = 3581e^{-12,1\varphi}$

t°C	φ	$\sigma_{выч}$	$\sigma_{опыт}$	Δ%
0	0,3257	70,63	75,64	6,6
10	0,3257	70,63	74,22	4,8
20	0,3256	69,98	72,75	3,8
30	0,3271	69,02	71,18	3
40	0,3284	68,08	69,56	2,1
50	0,3297	67,14	67,91	1,1
100	0,3399	59,16	58,85	0,53
150	0,3558	49,20	48,75	0,9
200	0,3763	38,02	37,76	0,77
250	0,4076	26,24	26,2	0,15
300	0,4572	14,45	14,40	0,35
350	0,569	3,83	3,82	0,26
360	0,6213	2,05	2,02	0,15
365	0,6613	1,21	1,21	—

Таблица 2

Углекислота CO_2: $\sigma = 1820e^{-12,1\varphi}$

t°C	φ	$\sigma_{выч}$	$\sigma_{опыт}$	Δ%
—40	0,416	11,99	12*	0
—25	0,441	8,87	9	1,4
0	0,5025	4,4	4,4	0
10	0,541	2,67	2,7	1,1
15	0,566	1,96	1,90	3,1
20	0,6025	1,27	1,16	9,5
25	0,656	0,56	0,52	7,6

* Найдено экстраполяцией.

Таблица 3

Бензол C_2H_6; $\sigma = 1950e^{-12,1\varphi}$

t°C	φ	$\sigma_{выч}$	$\sigma_{опыт}$	Δ%
10	0,3426	30,27	30,32	0,17
20	0,3465	29,72	29,02	0,19
50	0,3603	2,518	25,08	0,4
70	0,3700	22,39	22,52	0,58
100	0,385	18,62	18,78	0,85
150	0,4175	12,59	12,86	2,1
200	0,462	7,36	7,41	0,67
250	0,544	2,73	2,66	2,6
255	0,557	2,33	2,28	2,2
260	0,572	1,95	1,84	6

Таблица 4

Четыреххлористый углерод, CCl_4: $\sigma = 1862e^{-12,1\varphi}$

t°C	φ	$\sigma_{выч}$	$\sigma_{опыт}$	Δ%
0	0,342	30,06	29,5	1,9
10	0,3475	28,18	28,22	0,14
20	0,350	27,1	26,95	0,56
30	0,355	25,7	25,7	0
50	0,364	22,91	23,22	1,3
75	0,377	19,6	20,2	3
100	0,390	16,79	17,26	2,7
150	0,423	11,22	11,66	3,8
200	0,471	6,31	6,53	3,4
240	0,534	2,95	2,95	0
250	0,559	2,18	2,11	3,3

Таблица 5

Этилацетат $C_4H_8O_2$; $\sigma = 1479e^{-12,1\varphi}$

t°C	φ	$\sigma_{выч}$	$\sigma_{опыт}$	Δ%
0	0,333	26,49	26,9	1,5
20	0,342	23,88	24,3	1,7
50	0,357	19,95	20,4	2,2
80	0,374	16,18	16,8	3,7
100	0,3865	13,93	14,4	3,3
150	0,4275	8,49	8,7	2,4
200	0,4955	3,71	3,7	0,27
230	0,582	1,31	1,3	0,77
240	0,644	0,624	0,5	25

Таблица 6

Хлорбензол C_6H_5Cl; $\sigma = 1832e^{-12,1\varphi}$

t°C	φ	$\sigma_{выч}$	$\sigma_{опыт}$	Δ%
10	0,3278	34,93	34,78	0,4
20	0,3298	33,81	33,56	0,75
30	0,334	32,51	32,35	0,5
40	0,3373	31,26	31,15	0,35
50	0,341	30,06	29,95	0,37
60	0,344	28,77	28,7	0,24
100	0,3593	23,99	24,11	0,5
130	0,3715	20,65	20,72	0,34
150	0,3805	18,32	18,52	1,1
200	0,408	13,21	13,24	—
250	0,446	8,34	8,33	—

Таблица 7

Этиловый спирт C_2H_6O; $\sigma = 1622e^{-12,1\varphi}$

t°C	φ	$\sigma_{выч}$	$\sigma_{опыт}$	Δ%
10	0,3455	24,95	23,61	5,7
30	0,3531	22,8	21,89	4,2
40	0,357	21,63	21,02	2,0
50	0,3611	20,65	20,14	2,5
60	0,3671	19,68	19,24	2,3
70	0,3708	18,37	18,22	0,8
100	0,3850	15,49	15,47	—
130	0,406	12	12,4	3,2
150	0,425	9,55	10,16	2,1
170	0,447	7,34	7,8	5,9
180	0,4603	6,27	6,6	5
200	0,495	4,1	4,26	3,75
210	0,5208	2,98	3,1	3,9

Таблица 8

Метиловый спирт CH_4O; $\sigma = 1675e^{-12,1\varphi}$

t°C	φ	$\sigma_{выч}$	$\sigma_{опыт}$	Δ%
0	0,3362	28,71	24,49	17
20	0,3446	26,18	22,61	15,8
30	0,3485	24,83	21,75	14,2
50	0,3575	22,39	20,14	11
70	0,3652	20,32	18,51	10
100	0,382	16,71	15,67	6,4
150	0, 95	10,57	10,42	1,4
206	0,4925	4,4	4,41	0

Но эта формула охватывая весьма широко область жидкого состояния, не охватывает, однако, ее нижней и верхней границ. Она дает заметное расхождение с опытом при состояниях, не далеких от точки кристаллизации, и вовсе не удовлетворяет граничному условию $\sigma = 0$ при $\varphi = 1$ (критическая точка), хотя абсолютная величина ошибки в последнем случае очень невелика и для воды, например, в критической точке при $\varphi = 1$ формула (4) дает $\sigma = 0{,}02$ эрг/см² вместо необходимого $\sigma = 0$.

Таблица 9

Уксусная кислота $C_2H_4O_2$; $\sigma = 1614e^{-12,1\varphi}$

t°C	φ	$\sigma_{выч}$	$\sigma_{опыт}$	Δ%
10	0,331	29,92	28,8	3,9
20	0,334	28,64	27,8	3
50	0,346	24,66	24,8	0,57
100	0,366	19,5	19,8	1,5
120	0,375	17,42	17,8	2,1
150	0,3915	14,32	15,1	5,2
180	0,410	11,46	12,3	6,8
220	0,442	7,76	8,5	8,7
250	0,477	5,1	5,7	10,5

Но формулу (4) можно улучшить добавлением в ее правую часть второго экспоненциального члена:

$$\sigma = Ae^{-12,1\varphi} - Ae^{-13,1+\varphi}. \tag{5}$$

В формуле (5), как и в (4), содержится только одна константа A, характеризующая вещество, но она обладает преимуществом, удовлетворяя граничному условию: при $\varphi = 1$ (критическая точка) из (5) следует точно $\sigma = 0$.

Поправка $Ae^{-13,1+\varphi}$ по абсолютной величине очень мала и существенна лишь в критической точке и в самой близи от нее. Для воды, например, в критической точке (374,2°) поправка $Ae^{-13,1+\varphi}$ составляет 0,02 эрг/см², но при 370, где $\sigma = 0{,}47$ эрг/см², поправка составляет только 0,01 эрг/см² — менее ошибки измерений.

Как показывают табл. 8 и 9, формула (4) гораздо хуже описывает поверхностное натяжение уксусной кислоты и метилового спирта. Для этих жидкостей очень хорошее согласие с опытом получается, если вместо (4) положить

$$\sigma = 1102\, e^{-11,083\,\varphi} \text{ для уксусной кислоты}$$

и

$$\sigma = 850{,}7\, e^{-10,502\,\varphi} \text{ для метилового спирта.}$$

Весьма вероятно, что уточнение формулы (4) может привести к установлению точного выражения для зависимости поверхностного натяжения жидкостей от их приведенного объема, охватывающего всю область жидкого состояния.

В заключение считаю приятным долгом выразить свою глубокую признательность проф. В. К Семенченко за советы и полезные указания.

Выводы

1. Предложено новое универсальное выражение для зависимости поверхностного натяжения σ жидкостей от их приведенного объема φ: $\sigma = Ae^{-12,1\varphi}$.

2. Приложением к 14 жидкостям показано, что формула $\sigma = Ae^{-12,1\varphi}$ удовлетворяет опыту в широкой области состояний, кроме критической области и критической точки.

3. Предложена формула с поправкой $\sigma = Ae^{-12,1\varphi} - Ae^{-13,1+\varphi}$, удовлетворяющая граничному условию $\sigma = 0$ при $\varphi = 1$.

Москва

Поступила
2. X. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Д. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм, Курс термостатики, ч. 1, М., 1936.
2. Справочник физико-технических величин, т. X, стр. 23.
3. Eötvös, Wied. Ann., 27, 1886.
4. А. И. Бачинский, Известия Физ. ин-та и Ин-та биол. физ., 2, 60, 1922.
5. Л. Д. Воляк, Диссертация, Московский авиационный институт, М., 1950.
6. Л. Д. Воляк, ДАН 74, 307, 1950.

К ТЕОРИИ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ БИНАРНЫХ РЕШЕТОК

В. А. Жданов и Е. И. Чеглоков

1. Одной из основных задач кристаллохимии является установление связи между кристаллической структурой веществ и их химическим составом [1]. В начальный период кристаллохимии кристаллическая структура вещества связывалась с размерами составляющих решетку частиц (Гольдшмидт), причем качественно учитывались и некоторые другие свойства частиц, выражаемые через особенности сил взаимодействия. Таким путем на основании анализа эмпирического материала были сформированы основные законы (Гольдшмидт, А. Ф. Капустинский) и некоторые более частные положения кристаллохимии. Для дальнейшего развития кристаллохимии необходимо было перейти к количественному рассмотрению связи между кристаллической структурой вещества и законами взаимодействия частиц. Этот переход явился тем более необходимым, что квантовая механика вскрыла специфические черты взаимодействия атомов, причем уже только качественный учет этих черт привел к существенному расширению возможностей эмпирической кристаллохимии. Однако, как известно, установление количественных связей между структурами кристаллических решеток и строением атомов к настоящему времени не проведено ввиду непреодолимых пока математических трудностей, возникающих при решении этой задачи в рамках квантовой теории взаимодействия атомных систем. Эти трудности приводят, как известно, к оценке, например, энергии решетки, с точностью, совершенно недостаточной для однозначного установления структуры кристаллической решетки.

Поэтому нам представляется более целесообразным подойти к решению этой задачи, исходя из параметрической формы законов взаимодействия и опираясь на физические выводы квантовой теории взаимодействия.

Несомненно, что взаимодействие частиц в кристаллической решетке только в редких случаях может рассматриваться как взаимодействие пар частиц (например, в решетках инертных элементов). Обычно же при переходе в кристаллическую решетку частица оказывается в некотором «самосогласованном» эффективном поле, которое определяется взаимным влиянием частиц друг на друга (поляризацией) и переходом к системам с большим числом степеней свободы, что приводит к появлению дополнительного «обменного» взаимодействия, часто играющего основную роль для связей в решетке.

Мы принимаем [2], что «самосогласованное» эффективное поле приводит к эффективному взаимодействию пар частиц в решетке, выражаемому следующей формулой для энергии взаимодействия

$$\varphi = \frac{mn\,\varphi_0}{n-m}\left\{-\frac{1}{m}\left(\frac{r_0}{r}\right)^m + \frac{1}{n}\left(\frac{r_0}{r}\right)^n\right\}, \qquad (1)$$

где φ_0, r_0, m, n — параметры закона взаимодействия. Они определяются из характеристик решетки как целого. Эффективная энергия взаимодействия двух частиц (1) имеет типичный вид, представленный на рис. 1. Из рис. 1 следует, что φ_0 — глубина минимума кривой энергии взаимодействия, r_0 определяет положение минимума; параметры m и n определяют форму кривой, причем m, в основном, при $r > r_0$, n при $r < r_0$.

В случае больших m имеют место «близкодействующие силы», в случае малых m — «дальнодействующие силы». Кривая рис. 1 аналогична кривой для двухатомной молекулы, поэтому φ_0 аналогично энергии диссоциации двухатомной молекулы и r_0 — расстоянию между центрами частиц молекулы или сумме радиусов частиц. Представление энергии взаимодействия двух частиц в кристаллической решетке в виде выражения (1), как и всякое параметрическое представление закона взаимодействия, является ограниченным и должно видоизменяться в зависимости от изучаемого объекта. Так, например, в случае ионных решеток оно должно быть, конечно, видоизменено по типу формулы Борна; в случае гомеополярных

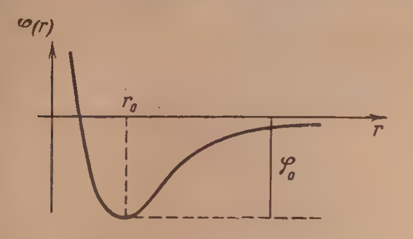
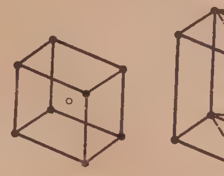


Рис. 1. Типичный ход энергии взаимодействия частиц



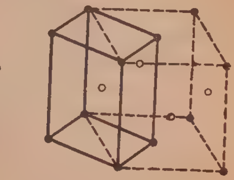


Рис. 2. Переход от объемноцентрированной к гранецентрированной решетке путем изменения меры тетрагональности: $1 - \gamma = 1$, $2 - \gamma = \sqrt{2}$

сил должна учитываться нецентральность, может появиться необходимость учета слабой нецентральности сил связи и пр. Хотя при таком рассмотрении, несмотря на «самосогласованное» поле, кристаллическая решетка не рассматривается как принципиально единая система, а расчленяется на систему взаимодействующих частиц, тем не менее такое представление дает возможность установить ряд важных физических связей и закономерностей.

Рассматривая кристаллическую решетку как систему взаимодействующих по определенным законам частиц, можно поставить вопрос о структуре кристаллической решетки, т. е. о взаимном расположении частиц. Этот вопрос, собственно, составляет содержание основной проблемы теории кристаллического состояния: установить, почему система частиц при больших плотностях и низких температурах образует кристаллическую решетку.

В ряде работ мы ставили задачу установить, какие условия взаимодействия частиц определяют возможность реализации той или иной структуры [2], исходя из наличия кристаллической решетки. Под условиями реализации кристаллической решетки мы понимали те значения параметров закона взаимодействия (т. е. тот закон взаимодействия), при которых решетка находится в состоянии устойчивого механического равновесия, т. е. в таком состоянии, для вывода из которого необходимо передать решетке некоторую энергию. При этом мы ограничивались предположением, что решетка сопротивляется появлению некоторого частного вида деформаций, а именно однородной деформации а) типа однородной деформации континуума, б) типа внутренних смещений, когда в процессе деформации решетка распадается на «простые решетки», взаимно смещающиеся как целое.

Такой подход позволил установить ряд связей между структурой и свойствами кристаллической решетки и параметрами закона взаимодействия и подойти к более глубокому пониманию ряда закономерностей кристаллохимии [2].

В настоящей работе мы рассматриваем условия реализации бинарных

тетрагональных неионных решеток типа AB и некоторые свойства этих решеток.

2. Довольно широкую группу тетрагональных решеток мы получим, исходя из бинарной объемноцентрированной кубической решетки типа $CsCl$, постепенно изменяя длину одного из ребер r_1, r_2, r_3 ее элементарной ячейки, так что, например, $r_1 = r_2 \neq r_3$. Будем элементарную ячейку такой решетки характеризовать длиной одного из ее равных ребер $r_1 = r$ и отношением γ неравного ребра r_3 к r (γ — мера тетрагональности). Тогда при увеличении длины одного из ребер исходной объемноцентрированной кубической решетки γ будет меняться от единицы в сторону увеличения: при $\gamma = \sqrt{2}$ частицы будут расположены в узлах гранецентрированной кубической решетки (рис. 2). При дальнейшем увеличении γ будут получаться «вытянутые» тетрагональные гранецентрированные решетки.

В настоящей работе мы исследуем тетрагональные решетки в интервале

$$\sqrt{\frac{1}{2}} \leqslant \gamma \leqslant \sqrt{2}.$$

Мы принимаем, что частицы, из которых построен кристалл, взаимодействуют по закону типа (1) и что различие частиц сводится к различию законов взаимодействия. При этом мы будем рассматривать различия двух типов, которые условно назовем геометрическим и энергетическим различиями [4].

В случае геометрических различий энергия взаимодействия пар AA, BB, AB будет иметь вид (1) при $r_0 \to r_0$, $r_0 \to \alpha r_0$, $r_0 \to \frac{1}{2}(1+\alpha) r_0$ соответственно, т. е. различия в законе взаимодействия сводятся к различиям в положении минимума кривой рис. 1. При этом мы полагаем, что положение минимума кривой для AB является средним арифметическим из положений минимумов для пар AA и BB. Это предположение необходимо для более простой интерпретации результатов и мало ограничивает физическую сторону задачи.

В случае энергетических различий в законе взаимодействия пар AA, BB, AB полагаем соответственно $\varphi_0 \to \varphi_1$, $\varphi_0 \to \varphi_2$, $\varphi_0 \to \varphi_3$; эти различия в законах взаимодействия сводятся к различиям в глубине минимума кривой рис. 1.

Энергия решетки представится в виде

$$U = U_{AA} + U_{BB} + U_{AB}, \tag{2}$$

где U_{AA}, U_{BB}, U_{AB} — энергия взаимодействия всех пар частиц AA, BB, AB соответственно. При этом

$$U_{AA} = \frac{1}{2} N \sum_{l} \varphi_{AA}^{l-l'} (r^{l-l'}), \tag{3}$$

где суммирование проводится по всем значениям тройного номера l узлов, в которых находятся частицы A, при одном из них фиксированном (с тройным номером l'); N — число частиц одного сорта. Аналогичные выражения получаются для U_{BB} и U_{AB}.

Координаты узла решетки с номером l (l_1, l_2, l_3) представляются в виде:

$$r^l (x_1^l,\ x_2^l,\ x_3^l) = r^l (ra_1^l,\ ra_2^l,\ ra_3^l), \tag{4}$$

где a^l — безразмерный вектор, определяющий положение частицы. В нашем случае

$$a^l = l_1 x_1^0 + l_2 x_2^0 + l_3 x_3^0, \tag{4'}$$

где x_1^0, x_2^0, x_3^0 — единичные векторы координатной системы, оси которой параллельны ребрам элементарной ячейки, причем единичный вектор x_3^0 направлен по неравному ребру r_3.

Подвергнем свободную кристаллическую решетку действию бесконечно малых «пробных» напряжений, вызывающих ее однородную деформацию. Разложим энергию решетки в ряд Тэйлора по компонентам однородной деформации e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{yz}, e_{zx}, e_{xy} около значения, соответствующего свободной равновесной решетке: $U = U_0 +$ (линейная функция $e_{xx}, \ldots$) $+$ $+$(квадратичная функция $e_{xx}, \ldots$).

Коэффициенты при линейных членах дадут нам уравнение раповесия, коэффициенты при билинейных членах — модули упругости [4].

Условия устойчивости равновесной решетки выражаются как условия положительности главных миноров определителя, построенного из модулей упругости. В случае тетрагональной симметрии условия устойчивости имеют вид [5]

$$c_{66} > 0,\ c_{55} > 0,\ c_{11} - c_{12} > 0,\ c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2 = \Delta_3 > 0. \qquad (5)$$

Первые три условия представляют условия существования сопротивления сдвигам соответственно 1) в плоскости грани элементарной ячейки, перпендикулярной оси четвертого порядка [плоскость (001)], 2) плоскости грани элементарной ячейки, параллельной оси четвертого порядка [плоскость (100)], 3) в плоскости, параллельной оси четвертого порядка и проходящей через диагонали граней элементарной ячейки [плоскость (110)]: условие $\Delta_3 > 0$ есть условие существования сопротивления решетки деформации, при которой сохраняется ромбическая симметрия решетки.

Аналогичным путем получаются уравнения равновесия и модули упругости и в случае, когда решетка находится под действием внешних напряжений произвольной величины.

С целью исследования устойчивости тетрагональных решеток мы будем рассматривать задачу о кубической объемноцентрированной решетке, находящейся в состоянии одностороннего растяжения (сжатия) вдоль одного из ребер решетки. Выбирая оси координат параллельно ребрам объемноцентрированной решетки (ось Z параллельно неравному ребру), компоненты напряжений получаем в виде

$$Z_z = p,\ X_x = Y_y = Y_z = Z_x = X_y = 0. \qquad (6)$$

Отсюда получаем уравнения равновесия, дающие связь r, γ и p

$$\frac{p}{p_0} = K\left[F_m(11) - \eta F_n(11)\right], \qquad (7)$$
$$0 = F_m(22) - \eta F_n(22),$$

и модули упругости

$$\frac{c_{ik}}{p_0} = K\left[(n+2)F_{n+4}(iikk)\,\eta - (m+2)F_{m+4}(iikk)\right]. \qquad (8)$$

Здесь

$$p_0 = \frac{\varphi_0}{r_0^3}, \quad \eta = \left(\frac{r_0}{r}\right)^{n-m}, \quad K = \frac{mn}{2(n-m)\gamma}\,\eta^{\frac{m+3}{n-m}}. \qquad (9)$$

Для случая геометрического различия частиц:

$$F_m(11) = (\alpha^m + 1)\,[11]_{m+2}^{11} + 2\left(\frac{\alpha+1}{2}\right)[11]_{m+2}^{12}, \qquad (10)$$

$$F_m(iikk) = (\alpha^m + 1)\,[iikk]_{m+4}^{11} + 2\left(\frac{\alpha+1}{2}\right)^m [iikk]_{m+4}^{12}. \qquad (11)$$

Для случая энергетического различия частиц:

$$F_m(11) = 2(\xi + 1)[11]^{11}_{m+2} + 2[11]^{12}_{m+2}, \tag{12}$$

$$F_m(iikk) = 2(\xi + 1)[iikk]^{11}_{m+4} + 2[iikk]^{12}_{m+4}, \tag{13}$$

$$\xi = \frac{\varphi_1 + \varphi_2 - 2\varphi_3}{2\varphi_3}. \tag{14}$$

Символ $[ik\ldots]^{\alpha\beta}_m$ имеет смысл

$$[ik\ldots]^{\alpha\beta}_m = \sum_{l(\alpha,\beta)} \frac{a^l_i a^l_k}{|a^l|^m}. \tag{15}$$

Индексы $\alpha, \beta = 1,2$ обозначают номера простых решеток, построенных соответственно из частиц A и B; суммирование проводится по номерам узлов простой решетки α при фиксированном узле простой решетки β.

В конкретных расчетах было принято $m = 4$; $n = 7$, что по Фюрту [6] соответствует довольно широкой группе решеток.

Суммы $[ik\ldots]$ тетрагональной решетки с мерой тетрагональности γ подсчитывались по методу привязки. При этом различалось два типа сумм: 1) суммы $[\ldots]$, в которых можно было выделить часть $[\ldots]_0$, не зависящую от γ, и 2) суммы, все члены которых содержат γ. Эти суммы подсчитывались по формулам

$$[\ldots] = [\ldots]_0 + [\ldots]^q + \Delta[\ldots]$$

или

$$[\ldots] = [\ldots]^q + \Delta[\ldots],$$

где $[\ldots]^q$ — сумма первых q членов суммы $[\ldots] - [\ldots]_0$, а $\Delta[\ldots]$ — поправка.

Мы выбрали для поправки функцию в виде

$$\Delta[\ldots] = e^{\frac{1}{M}(p_1 + p_2\gamma + p_3\gamma^2)},$$

где $M = \lg e$, p_1, p_2, p_3 — параметры, нуждающиеся в определении. Эти параметры определялись при помощи использования соответствующих полных сумм для объемноцентрированной кубической решетки $(\gamma = 1)$ и тетрагональных объемноцентрированных решеток при $\gamma = \sqrt{\frac{1}{2}}$, $\gamma = \sqrt{2}$; для $\gamma = 1$ суммы были взяты из работы Борна [7], для $\gamma = \sqrt{\frac{1}{2}}$ и $\gamma = \sqrt{2}$ подсчитаны по методу Эвальда. Суммы $[\ldots]_0$ вычислялись по методу θ-функций. Выбранный вид поправки обеспечил достаточно плавную интерполяцию сумм и отсутствие особых точек в исследуемом интервале значений γ. Суммы вычислялись с точностью до 5 значащих цифр; точность контролировалась при помощи рекуррентных соотношений между суммами. После вычисления сумм путем численного решения уравнений равновесия находилась связь между η, γ, p и вычислялись соответствующие модули упругости.

3. Рассмотрим сначала возможные равновесные свободные $(p = 0)$ тетрагональные решетки в случае, когда различие между частицами определяется геометрическим параметром α.

На рис. 3 представлена связь между геометрическим параметром α и квадратом меры тетрагональности γ^2. Точки, соответствующие устойчивой равновесной решетке, представлены сплошными участками кривых; пунктирные участки соответствуют неустойчивому равновесию свободных ре-

шеток, т. е. для них некоторые из условий (5) не выполняются. Участок устойчивых решеток слева ограничен условием $\Delta_3 = 0$, справа — за пределами исследуемого интервала, — повидимому, условием потери сопротивления сдвигам.

Из рис. 3 видно, что свободные бинарные тетрагональные решетки могут реализоваться лишь в некотором ограниченном интервале значений параметра α. При этом они реализуются как тетрагональные гранецентрированные решетки. Одноатомные решетки ($\alpha = 1$) являются кубическими гранецентрированными ($\gamma^2 = 2$), с уменьшением α примерно до 0,85 элементарная ячейка постепенно сжимается вдоль одного из ребер до $\gamma^2 = 1{,}4$.

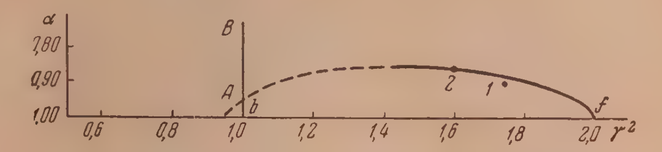


Рис. 3. Связь между α и γ^2 для свободных равновесных тетрагональных решеток в случае «геометрического» различия частиц. Экспериментальные точки: *1* — CuAu, *2* — α LiBi

Если гранецентрированная кубическая решетка может реализоваться при одном значении $\alpha = 1{,}0$ (т. е. для одинаковых частиц) только в точке *f* кривой рис. 3, то объемноцентрированная кубическая решетка ($\gamma^2 = 1$), наоборот, реализуется в широком интервале значений α. На рис. 3 таким решеткам соответствует участок AB, совпадающий с соответствующим интервалом α, установленным в работе В. А. Жданова и Н. Л. Вишневской [3].

Для сопоставления полученных результатов с экспериментальными данными необходимо определить меру геометрического различия частиц α. Можно воспользоваться тем, что в одноатомных решетках расстояния равновесия частиц пропорциональны параметру r_0 закона взаимодействия. Если предположить, что этот параметр при переходе к бинарной решетке значительно не меняется, то величина α может рассматриваться как отношение соответствующих кристаллохимических радиусов частиц. Исходя из этого, мы рассмотрели сплав CuAu, который при температуре ниже 380° образует тетрагональную гранецентрированную упорядоченную решетку. По экспериментальным данным [8] γ^2 равно 1,75; отношение кристаллохимических радиусов атомов меди и золота в решетке металла $\alpha = 0{,}89$. Из кривой равновесия получаем при $\gamma^2 = 1{,}75$, $\alpha = 0{,}875$. Аналогично для α LiBi [9] по экспериментальным данным $\gamma^2 = 1{,}598$, $\alpha = 0{,}86$; из кривой равновесия получаем при $\gamma^2 = 1{,}598$, $\alpha = 0{,}86$. Такое хорошее соответствие уравнений (7) с экспериментальными данными является довольно показательным.

Согласно рис. 3 тетрагональные гранецентрированные бинарные решетки могут образовываться лишь в случае, когда различия частиц определяются значениями α, лежащими в довольно узких пределах $0{,}95 \leqslant \alpha \leqslant 1{,}0$. Такой вывод связан с предположением о справедливости закона взаимодействия в форме (1). Несомненно, что то или иное изменение закона взаимодействия (например, учет поляризуемости) приведет к некоторым изменениям в количественных выводах, качественные же заключения должны остаться неизменными.

Сравним полученные результаты с возможностями, содержащимися в концепции кристаллической решетки, как упаковки несжимаемых шаров (Гольдшмидт, Брэгг).

При фиксированном отношении радиусов шаров $\alpha \leqslant 1$ могут быть реа-

лизованы объемноцентрированные упаковки тетрагональной симметрии в целом интервале значений γ. Максимальное значение параметра γ получится в случае, если шары A образуют квадратные грани тетрагональной решетки при условии их полного взаимного соприкосновения в плоскости грани а шары B центрируют элементарную ячейку. Минимальное значение параметра γ получится при таком взаимном сближении квадратных граней элементарной ячейки, когда образующие их частицы A, не нарушая тетрагональной симметрии решетки, придут в соприкосновение в плоскости прямоугольной грани. На рис. 4 в двух проекциях представлена схема упаковки шаров максимальной *а* и минимальной *б* тетрагональности. Несложные расчеты приводят к следующим неравенствам для γ и α:

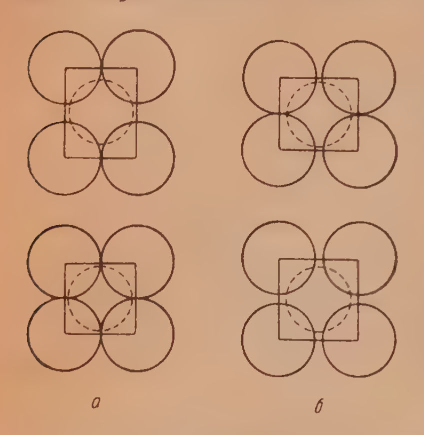


Рис. 4. Схема упаковки шаров с максимальной *а* и минимальной *б* тетрагональностью решетки при $\alpha=0{,}90$. Атомы B в центре рисунка

$$\frac{2}{\alpha(\alpha+2)} \leqslant \gamma^2 \leqslant \alpha(\alpha+2)-1.$$

На рис. 5 на плоскости (α, γ^2) штриховкой показана область, соответствующая возможным тетрагональным упаковкам шаров, а также нанесены кривые рис. 3, соответствующие равновесным свободным тетрагональным решеткам согласно (7). Как видно из рис. 5, возможные упаковки несжимаемых шаров не включают устойчивых тетрагональных решеток; экспериментальные точки также не попадают в заштрихованную область. Так как форма кривой рис. 3 зависит от значения параметров закона взаимодействия m, n, то при других значениях m, n взаимное расположение кривых может измениться, но, повидимому незначительно.

4. Перейдем к рассмотрению тетрагональных решеток с учетом энергетического параметра.

На рис. 6. представлена связь между квадратом меры тетрагональности и энергетическим параметром для свободных решеток. Как и на рис. 3, пунктирные участки кривых соответствуют неустойчивым, сплошные — устойчивым состояниям.

Из рис. 6 следует, что свободные тетрагональные решетки реализуются в некотором, довольно узком интервале значений параметра ξ. При этом тетрагональные решетки, близкие к объемноцентрированным, могут реализоваться в узком интервале AB и слабо устойчивы; левая граница устойчивости (A) определяется потерей сопротивления сдвигу в плоскости, проходящей через диагонали квадратных граней (плоскость (110)), правая граница устойчивости появляется вследствие нарушения условия $\Delta_3 > 0$. После некоторого интервала неустойчивости начинается опять область устойчивых решеток, прилегающая к гранецентрированной кубической решетке. Слева эта область ограничена условием $\Delta_3 = 0$ (при $\xi > 0$); справа эта область устойчивости также ограничена, но за пределами исследуемого интервала (при $\xi < 0$). Как можно судить по изменению условий устойчивости, гранецентрированная тетрагональная решетка при $\gamma^2 > 2$ оказывается неустойчивой вследствие потери сопротивления сдвигам в плоскости, проходящей через диагонали квадратных граней [плоскость (110)].

Положительные значения ξ соответствуют случаю, когда энергия связи AB меньше средней арифметической от энергии связи AA и BB, и наоборот. Поэтому можно сказать, что в случае, когда энергия связи AB меньше энергий связей AA и BB, тетрагональная решетка может реализоваться в виде «слабо вытянутой» и слабо устойчивой объемноцентриро-

ванной решетки или в виде «сплющенной» гранецентрированной решетки. В случае же, когда энергия связи AB больше энергий связей AA и BB, тетрагональная решетка может реализоваться в виде «вытянутой» гранецентрированной решетки.

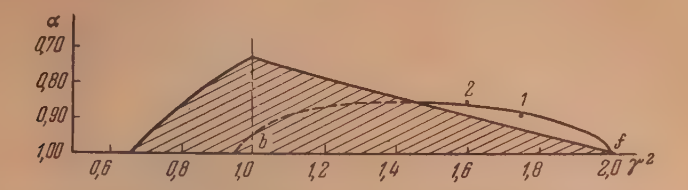


Рис. 5. Область возможных тетрагональных решеток по гипотезе несжимаемых шаров. Экспериментальные точки: *1* — CuAu, *2* — α LiBi.

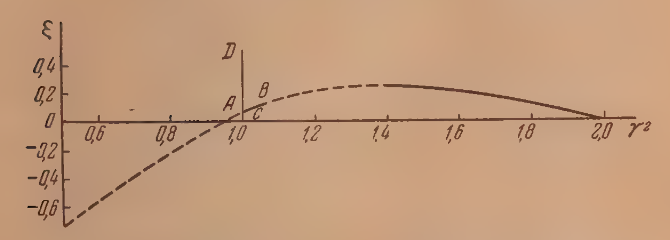


Рис. 6. Связь между ξ и γ^2 для свободных равновесных тетрагональных решеток в случае «энергетического» различия частиц

Как и в случае исследования влияния геометрического параметра на структуру кристаллической решетки, и здесь помимо тетрагональных решеток могут реализоваться бинарные объемноцентрированные кубические решетки (рис. 6, участок CD); такие решетки были исследованы в работе В. А. Жданова и Н. Л. Вишневской [3]. Устойчивы они только при $\xi > 0$. Область устойчивости при малых ξ ограничена исчезновением сопротивления сдвигам ($\xi = 0{,}02$); со стороны больших ξ область устойчивости должна быть ограничена условием распадения системы AB на системы AA и BB.

Кроме рассмотренных решеток уравнения равновесия дают еще одну область слабо устойчивых решеток при $0{,}9 \leqslant \gamma^2 \leqslant 1{,}07$, которая слева ограничена условием $\Delta_3 = 0$, справа условием $c_{11} - c_{12} = 0$. При этом значение ξ слабо меняется около $\xi = -1{,}9$, т. е. $\frac{1}{2}(\varphi_{AA} + \varphi_{BB}) \approx -\varphi_{AB}$, или энергия связи AB примерно равна по величине и противоположна по знаку энергиям связи AA и BB. Условия реализации таких объемноцентрированных тетрагональных решеток, повидимому, весьма затруднены не только ввиду слабой устойчивости их за счет параметра ξ, но и за счет параметра α, действительно, для такого случая связей, α значительно меньше единицы, что, в соответствии с рис. 3, приводит к неустойчивости тетрагональных объемноцентрированных решеток.

5. Кроме выводов об условиях устойчивости свободных тетрагональных решеток, наши результаты позволяют сделать ряд заключений о механических свойствах тетрагональных решеток, об изменении этих механических свойств при растяжении и сжатии решетки и о характере разрушения тетрагональных решеток при растяжении и при сжатии.

На рис. 7 представлена область устойчивых состояний тетрагональных решеток при наличии внешних напряжений. Пунктирные линии соответ-

ствуют свободным решеткам и взяты из рис. 3. Заштрихованные участки — область устойчивых состояний решеток. Из рисунка видно, что, например, бинарная кубическая объемноцентрированная решетка ($\gamma^2 = 1$) при $\alpha = 0,85$ (точка A рис. 7) может быть односторонне растянута или сжата в некотором интервале: при достижении правой границы решетка разрушается от растяжения, левой — от сжатия. Для бинарной тетрагональной гранецентрированной решетки с мерой различия частиц $\alpha = 0,90$ (точка B

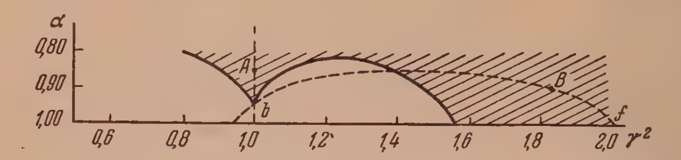


Рис. 7. Выделение области устойчивых равновесных тетрагональных решеток для случая «геометрического» различия частиц

рис. 7) интервал ограничен только с одной стороны (со стороны сжатия); для установления границы интервала со стороны растяжения нужно было бы рассмотреть бинарные решетки с бо́льшим γ.

Границы между областями устойчивых и неустойчивых решеток проведены исходя из рассмотрения условий (5). Кубическая объемноцентрированная решетка (например, точка A) при сжатии разрушается вследствие невыполнения условия устойчивости $c_{11} - c_{12} > 0$, т. е. у нее исчезает сопротивление сдвигу; при растяжении эта решетка разрушается вследствие невыполнения условия устойчивости $\Delta_3 > 0$. Тетрагональная гранецентрированная решетка (например, точка B) при сжатии разрушается вследствие невыполнения условия устойчивости $\Delta_3 > 0$; при растяжении эта решетка, вероятно, разрушается вследствие потери сопротивления сдвигам. Такой вывод можно сделать из аналогии с работой В. А. Жданова и Л. В. Тихоновой [5], которые показали, что при $m = 6$; $n = 12$ одноатомная кубическая гранецентрированная решетка при растяжении вдоль одного из ребер разрушается путем потери сопротивления сдвигам в плоскости, проходящей через диагонали квадратных граней.

Выводы

1. Методами теории кристаллической решетки рассмотрены условия реализации тетрагональных бинарных решеток, т. е. условия, наложенные на энергию связи для обеспечения механической устойчивости решетки.

2. Показана связь кристаллической структуры с параметрами энергии эффективного взаимодействия частиц, один из которых может быть связан с радиусом Гольдшмидта; рассмотрена в широком интервале последовательность тетрагональных решеток, включающая в себя, как частные случаи, кубическую гранецентрированную и кубическую объемноцентрированную решетки.

3. Полученная связь между радиусом Гольдшмидта и мерой «тетрагональности» элементарной ячейки хорошо подтверждается имеющимися экспериментальными данными. Анализ тетрагональных решеток на основании упаковки шаров (Гольдшмидт) приводит к выводам, не согласующимся с экспериментальными данными.

4. Получена зависимость модулей упругости бинарных решеток от напряжения, растяжения и сжатия, что позволило установить, в частности, характер механического разрушения решетки при растяжении и при сжатии. Тетрагональная бинарная решетка при растяжении разрушается вследствие потери сопротивления сдвигам, при сжатии — вслед-

ствие потери сопротивления деформациям, не меняющим ромбической симметрии элементарной ячейки. Разрушение кубической бинарной решетки происходит при сжатии — вследствие потери сопротивления сдвигам, при растяжении — вследствие потери сопротивления деформациям, не меняющим ромбической симметрии элементарной ячейки.

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева
Сибирский физико-технический
институт

Поступила
16. XI.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Гольдшмидт, Кристаллохимия, ОНТИ, 1937.
2. В. А. Жданов, Труды СФТИ, **29**, 17, 1949.
3. В. А. Жданов и Н. Л. Вишневская, ЖЭТФ, **19**, 231, 1949.
4. В. А. Жданов и В. Ф. Конусов, ЖЭТФ, **17**, 977, 1947.
5. В. А. Жданов и Л. В. Тихонова, ЖЭТФ, **13**, 552, 1948.
6. R. Fürth, Proc. Roy. Soc., **180**, 285, 1942.
7. M. Born a. R. D. Misra, Proc. Cambr. Phil. Soc., **36**, 468, 1940.
8. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, ГНТИ, 1949.
9. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, ГТТИ, 1950.

ДИФФУЗИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Я. П. Гохштейн

В предыдущей работе [1] мы определили коэффициент диффузии свинца и нитрат-иона в условиях, близких к тем, которые применяются при полярографическом анализе.

В настоящей работе мы попытаемся показать на примере восстановления ионов Pb^{++} и NO_3^{-1} на капельном ртутном электроде, какое значение для полярографического метода имеет знание коэффициента диффузии иона в условиях опыта.

Рассмотрим вопрос о влинии индиферентного электролита азотнокислого калия на предельный ток свинца при его восстановлении на капельном ртутном катоде. Известно, что восстанавливающиеся ионы достигают поверхности капельного электрода под влиянием силы диффузии, пропорциональной градиенту концентрации у поверхности электрода, и электрической силы, пропорциональной градиенту электрического потенциала у электрода. При отсутствии постороннего электролита предельный ток определяется скоростью поступления восстанавливающихся ионов к поверхности электрода под влиянием как электрической миграции, так и диффузии.

Кольтгоф и Лингейн [2], приняв за основу теорию Гейровского и Ильковича о влиянии индиферентного электролита на предельный ток восстанавливающегося катиона и считая, что диффузионный ток должен заметно изменяться при прибавлении индиферентного электролита вследствие изменения эффективного коэффициента диффузии восстанавливающегося иона, предложили следующее соотношение между начальным предельным током без постороннего электролита и диффузионным током при избытке индиферентного электролита:

$$\frac{I^0_{\text{пр}}}{I_{\text{д}}} = \left(\frac{D_{\text{соли}}}{D_{\text{ион}}}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{1-n^0_{\text{к}}}\right), \tag{1}$$

где $I^0_{\text{пр}}$ — предельный ток при отсутствии индиферентного электролита, $I_{\text{д}}$ — предельный диффузионный ток, $n^0_{\text{к}}$ — число переноса катиона в растворе, не содержащем постороннего электролита.

Вставив в уравнение (1) значения коэффициентов диффузии азотнокислого свинца и Pb^{++} для концентрации $5{,}4 \cdot 10^{-3}$ *M*, которые были нами определены экспериментально диффракционным микрометодом [1], и, приняв $n^0_{Pb^{++}} = 0{,}503$, получим, что

$$\frac{I^0_{\text{пр}}}{I_{\text{д}}} = \left(\frac{1{,}698 \cdot 10^{-5}}{0{,}682 \cdot 10^{-5}}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{1-0{,}503}\right) = (2{,}49)^{1/2} \cdot 2{,}01 = 3{,}17. \tag{2}$$

Для проверки правильности уравнения (1) мы провели электролиз раствора, содержащего $5{,}4 \cdot 10^{-3}$ *M* азотнокислого свинца, и определили предельный ток восстанавливаемого Pb^{++} при отсутствии посторонней соли. Он оказался равным 71,82 μA. Затем был подвергнут электролизу

0,12 M раствор азотнокислого калия, содержащий $5{,}4 \cdot 10^{-3}$ M $Pb(NO_3)_2$. Диффузионный ток $I_д$ оказался равным 39,9 μA (диффузионные токи исправлены на остаточный ток). Отсюда $\frac{I^0_{пр}}{I_д} = 1{,}8$.

Найденное отношение предельного тока свинца к его диффузионному току значительно отклоняется от вычисленного по формуле (1) примерно на 43%.

Такое значительное отклонение экспериментального значения от вычисленного вызвано, повидимому, тем, что уравнение Кольтгофа и Лингейна не учитывает полностью зависимости, существующей между предельным током и подвижностью восстанавливаемого иона в присутствии избытка посторонней соли. Кроме того, также не учитывается конвективный перенос вещества за счет саморазмешивания электролита.

Определяя диффракционным микрометодом коэффициенты диффузии иона свинца в растворах, содержащих различные концентрации азотнокислого калия, мы нашли, что число переноса Pb^{++} постепенно уменьшается при введении индиферентного электролита. В присутствии большого избытка последнего значение $n_{Pb^{++}}$ оставалось практически постоянным при отношении $\frac{c_{KNO_3}}{c_{Pb(NO_3)_2}}$, равном или большем 12 (c — концентрация в молях на литр).

Так как при изучении диффузии хлористого бария [3] нами было установлено, что, формула Нернста, имеющая вид:

$$\lambda_к = \frac{D_к Z_к F^2}{RT}, \tag{3}$$

применима также для умеренно разбавленных растворов при условии замены эквивалентной проводимости иона при бесконечном разбавлении проводимостью при заданной концентрации, мы воспользовались этим уравнением для вычисления эквивалентной проводимости иона свинца. В формуле (3) $D_к$ — коэффициент диффузии катиона, $Z_к$ — валентность катиона, $R = 8{,}317$ джоуля, $F = 96\,500$ кулонов и $T = 298°$ С. В формулу (3) входит коэффициент диффузии иона, найденный экспериментально в присутствии того же индиферентного электролита, который добавлялся для подавления миграционного тока — восстанавливаемого иона. Величина эквивалентной электропроводности NO_3^{-1} практически остается неизменной, так как эксперимент показал, что коэффициент диффузии нитрат-иона в растворах, содержащих различные концентрации постороннего электролита 1—1-валентности, незначительно изменяется [1].

Для расчета $\lambda_{NO_3^{-1}}$ мы также воспользовались уравнением Нернста.

Таблица 1

Изменение коэффициента диффузии иона свинца и его числа переноса в зависимости от концентрации азотнокислого калия. $c_{Pb(NO_3)_2} = 5{,}4 \cdot 10^{-3}$ $м$

Найдено $D_{Pb^{++}} \cdot 10^5 \frac{см^2}{сек}$	$\frac{c_{KNO_3}}{c_{Pb(NO_3)_2}}$	Вычислено $\lambda_{Pb^{++}}$ ом$^{-1}\cdot$см$^2\cdot$экв$^{-1}$	Вычислено $\lambda_{NO^{-1}}$ ом$^{-1}\cdot$см$^2\cdot$экв$^{-1}$	Вычислено $n_{Pb^{++}}$
0,90	2	67,6	75,14	0,474
0,83	3	62,37	75,14	0,454
0,76	5	57,11	75,14	0,432
0,70	10	52,60	75,14	0,412
0,68	22	51,10	75,14	0,405

Число переноса иона свинца определяли по обычной формуле:

$$n_к = \frac{\lambda_к}{\lambda_к + \lambda_а}, \qquad (4)$$

где $\lambda_к$ и $\lambda_а$ — эквивалентные проводимости катиона и аниона, составляющих соль, при данной концентрации. Результаты сведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что число переноса иона свинца понизилось при добавлении большого избытка посторонней соли приблизительно на 20% по сравнению с $n_{Pb} = 0{,}503$ при отсутствии индиферентного электролита.

Согласно теории Гейровского и Ильковича [4] миграционный ток равен произведению числа переноса восстанавливающегося иона на величину всего предельного тока, т. е.

$$I_м = I^0_{пр} n_к. \qquad (5)$$

Вставив в уравнение (5) значение n_{Pb} для $5{,}4 \cdot 10^{-4}$ M раствора $Pb(NO_3)_2$ из табл. 1, получим $I_м = 71{,}82 \cdot 0{,}405 = 29{,}09$ μA, что составляет около 40,5% от величины предельного тока при отсутствии индиферентного электролита. Полученное значение миграционного тока значительно отклоняется от величины $I_м$, которая в действительности остается после добавления избытка посторонней соли к раствору восстанавливающегося катиона (см. ниже).

При добавлении избытка индиферентного электролита к раствору восстанавливаемого иона предельный ток понижается почти вдвое, как это было найдено экспериментально [5].

Если считать, что диффузионный ток иона свинца после добавления к раствору избытка посторонней соли равен 35,91 μA (т. е. составляет половину $I^0_{пр}$), то предельный ток восстанавливаемого иона должен понизиться до 65 μA ($I_{пр} = 35{,}91$ μA $+ 29{,}09$ μA $= 65$ μA). Но эта цифра противоречит опыту, так как для Pb^{2+} было найдено, что $\frac{I^0_{пр}}{I_д} = 1{,}8$.

Приведенные данные показывают, что теория Гейровского и Ильковича влияния концентрации индиферентного электролита на предельный ток восстанавливающегося катиона, основанная на предположении, что миграционный ток понижается исключительно за счет быстрого уменьшения числа переноса иона, не оправдывается, так как $n_{Pb^{2+}}$ в присутствии избытка посторонней соли уменьшается не более чем на 20%.

Мак-Гиллаври [6], изучая уменьшение предельного тока восстанавливаемого катиона при добавлении индиферентного электролита, вывел уравнение для соотношения $\frac{I^0_{пр}}{I_д}$. Оно имеет следующий вид:

$$\frac{I^0_{пр}}{I_д} = \left(1 + \frac{Z_к}{Z_а}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{Z_к \delta^0_к}{Z_а \delta^0_а}\right)^{1/6} \left(\frac{\delta^0_к}{\delta_к}\right)^{1/2} \left(\frac{t^0}{t}\right)^{1/6}, \qquad (6)$$

где $Z_к$ и $Z_а$ — валентности ионов соли, катион которой восстанавливается; $\delta^0_к$ и $\delta^0_а$ — подвижности катиона и аниона при бесконечном разбавлении; $\delta_к$ — подвижность восстанавливающегося катиона в присутствии избытка посторонней соли, t^0 и t — период капания при постоянном давлении соответственно при отсутствии и присутствии индиферентного электролита.

Так как

$$\delta^0_{ион} = \frac{\lambda^0_{ион}}{Z_{ион} F^2} \quad и \quad \delta_к = \frac{\lambda_к}{Z_к F^2}, \qquad (7)$$

и $\frac{t^0}{t}$ — поправка на изменение периода капания ртути близка к единице, то формулу Мак-Гиллаври можно написать в таком виде:

$$\frac{I^0_{\text{пр}}}{i_{\text{д}}} = \left(1 + \frac{Z_{\text{к}}}{Z_{\text{а}}}\right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{\lambda^0_{\text{к}}}{\lambda^0_{\text{а}}}\right)^{1/2} \left(\frac{\lambda^0_{\text{к}}}{\lambda_{\text{к}}}\right)^{1/2}. \tag{8}$$

Введя в уравнение (8) значение $\lambda_{Pb^{++}}$ из табл. 1 для случая, когда $\frac{c_{KNO_3}}{c_{Pb(NO_3)_2}} = 22$, и величины эквивалентных проводимостей ионов, составляющих азотнокислый свинец, при бесконечном разбавлении, получим, что

$$\frac{I^0_{\text{пр}}}{i_{\text{д}}} = (1+2)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{73}{72}\right)^{1/2} \left(\frac{73}{51,1}\right)^{1/2} = 2,934. \tag{9}$$

Экспериментальная величина, равная 1,8, значительно отклоняется от вычисленного по уравнению (8) значения, приблизительно на 38,6%.

Приведенный расчет показывает, что формула Мак-Гиллаври также неудовлетворительно освещает влияние индиферентного электролита на предельный ток восстанавливающегося катиона.

Мы полагаем, что миграционный ток, входящий в предельный ток восстанавливаемого катиона, включает ток, создающийся за счет конвективного переноса вещества к электроду вследствие саморазмешивания электролита. Поэтому конвективный ток плюс миграционный ток будем в дальнейшем называть добавочным током. При добавлении индиферентного электролита добавочный ток уменьшается, и его величина при избытке посторонней соли, по нашим данным, определяется следующим эмпирическим отношением:

$$I_{\text{доб}} = I^0_{\text{пр}} \frac{(\lambda_{\text{к}})^{1/2}}{\lambda^0_{\text{к}}}, \tag{10}$$

где $\lambda_{\text{к}}$ — эквивалентная проводимость катиона при заданной концентрации и $\lambda^0_{\text{к}}$ — эквивалентная проводимость катиона при бесконечном разбавлении. Формула (10) справедлива только для того случая, когда в растворе присутствует большой избыток посторонней соли, в 10—20 раз больший концентрации восстанавливающегося иона. При меньших концентрациях индиферентного электролита наблюдается более сложная зависимость между предельным и добавочным током.

Так как

$$I^0_{\text{пр}} = I^0_{\text{д}} + I_{\text{доб}}, \tag{11}$$

где $I^0_{\text{д}}$ — диффузионный ток для чистого раствора восстанавливающейся соли, который согласно уравнению Ильковича равен $KD^{1/2}_{\text{соль}}$, то, введя в уравнение (11) выражение (10) вместо $I_{\text{доб}}$ и $KD^{1/2}_{\text{соль}}$ вместо $I^0_{\text{д}}$, получим

$$I^0_{\text{пр}} \left(1 - \frac{(\lambda_{\text{к}})^{1/2}}{\lambda^0_{\text{к}}}\right) = KD^{1/2}_{\text{соль}}. \tag{12}$$

Разделив обе части уравнения на предельный ток в присутствии большого избытка индиферентной соли и подставив вместо $I_{\text{пр}} = KD^{1/2}_{\text{ион}}$, получим, что

$$\frac{I^0_{\text{пр}}}{I_{\text{пр}}} = \left(\frac{D_{\text{соли}}}{D_{\text{ион}}}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{1 - \frac{\lambda^{1/2}_{\text{к}}}{\lambda^0_{\text{к}}}}\right). \tag{13}$$

Введя в формулу (13) найденные значения коэффициентов диффузии азотнокислого свинца и Pb^{++} для концентрации $5{,}4\cdot10^{-3}$ M, а также величины $\lambda_{Pb^{++}}$ и $\lambda^0_{Pb^{++}}$, вычислим отношение между начальным предельным током свинца без индиферентного электролита и его предельным током при концентрации азотнокислого калия в 20 раз большей концентрации иона свинца:

$$\frac{I^0_{пр}}{I_{пр}} = \left(\frac{1{,}698\cdot10^{-5}}{0{,}682\cdot10^{-5}}\right)^{1/2}\frac{1}{1-\frac{(51{,}1)^{\frac{1}{2}}}{73}} = 1{,}578\cdot1{,}11 \approx 1{,}75. \qquad (14)$$

Вычисленное значение отличается от экспериментальной величины 1,8 на 3%.

Вставив в уравнение (10) значения для эквивалентной электропроводности иона свинца, найдем добавочный ток, который включается в предельный ток свинца при его восстановлении в растворе, содержащем избыток азотнокислого калия:

$$I_{доб} = 71{,}82\cdot\frac{(51{,}1)^{1/2}}{73} = 71{,}82\cdot0{,}098 = 7{,}04\ \mu A, \qquad (15)$$

что составляет 9,8% от значения начального предельного тока свинца.

Найденный нами предельный диффузионный ток тока Pb^{++} для концентрации $5{,}4\cdot10^{-3}$ M азотнокислого свинца 39,9 μA включает оставшийся при избытке азотнокислого калия добавочный ток, равный 7,04 μA, что составляет примерно 17,64% от найденной величины $i_{пр}$. Этот расчет легко проверить, пользуясь константой диффузионного тока иона свинца, равной согласно уравнению Ильковича

$$K = 605\,ZD^{1/2}_{ион} = \frac{I_д}{cm^{2/3}t^{1/6}}, \qquad (16)$$

где Z — число электронов, участвующих в реакции восстановления 1 г-экв. иона, m — масса ртути, вытекающая из капилляра в секунду, t — период капания ртути, c — концентрация в миллимолях на литр.

Подставив в уравнение (16) значение $D_{ион}$, найденное по измерениям диффузии и полярографическим методом [7], установим, что

$$\begin{aligned} K_д &= 2\cdot605\,(0{,}682\cdot10^{-5})^{1/2} = 3{,}16\ \mu A\ ммоль/л; \\ K_п &= 2\cdot605\,(0{,}986\cdot10^{-5})^{1/2} = 3{,}80\ \mu A\ ммоль/л. \end{aligned} \qquad (17)$$

Константа диффузионного тока иона свинца, найденная полярографическим методом, почти на 17% больше константы, полученной по измерениям диффузии.

Величина отклонения хорошо согласуется со значением оставшегося добавочного тока, вычисленным по уравнению (10). С целью проверки применимости уравнения (10) и (13) для установления добавочного тока, входящего в предельный ток восстанавливаемого иона, и отношения $\frac{I^0_{пр}}{i_{пр}}$ мы поставили ряд опытов с раствором хлористого цинка. Диффракционным микрометодом был определен коэффициент диффузии $5\cdot10^{-3}$ M $ZnCl_2$, диффундирующего в воду, $D_{Zn^{++}}$ иона цинка, диффундирующего в нормальный раствор хлористого калия. Было найдено, что

$$D_{ZnCl_2} = 1{,}38\cdot10^{-5}\ см^2/сек \quad и \quad D_{Zn^{++}} = 0{,}52\cdot10^{-5}\ см^2/сек.$$

Значение $\lambda_{Zn^{++}}$ находилось по формуле (3). Вставив найденные значения в уравнение (13), вычислим отношение между начальным предельным током цинка в отсутствие посторонней соли и предельным током в присутствии большого избытка хлористого калия

$$\frac{I^0_{пр}}{i_{пр}} = \left(\frac{1{,}38\cdot10^{-5}}{0{,}52\cdot10^{-5}}\right)^{1/2} \frac{1}{1-\frac{(38\cdot95)^{1/2}}{54}} = 1{,}63\cdot1{,}128 \approx 1{,}84. \qquad (18)$$

Проведя электролиз раствора, содержащего $5\cdot10^{-3}$ M хлористого цинка, в присутствии и без хлористого калия, мы нашли, что $I^0_{пр} = 57{,}46\,\mu A$, а предельный ток в нормальном растворе KCl, содержащем $5\cdot10^{-3}\,M$ $ZnCl_2$, оказался равным 30,24 μA. Таким образом $\frac{i^0_{пр}}{i_{пр}} = 1{,}9$. Экспериментальное значение отличается от вычисленной величины на 3,3%.

Воспользовавшись уравнением (10), найдем добавочный ток, который включается в предельный ток цинка при его восстановлении в растворе, содержащем избыток хлористого калия:

$$I_{доб} = 57{,}46\cdot0{,}114 = 6{,}55\,\mu A, \qquad (19)$$

что составляет 21,69% от найденной величины предельного тока в присутствии избытка KCl.

Сопоставление константы диффузионного тока цинка, вычисленной по измерениям диффузии, с константой, найденной полярографическим методом, дает примерно такое же отклонение, как видно из приведенного расчета:

$$\begin{aligned} K_д &= 605\cdot2\,(0{,}52\cdot10^{-5})^{1/2} = 2{,}759 = 2{,}76\,\mu A, \\ K_п &= 605\cdot2\,(0{,}799\cdot10^{-5})^{1/2} = 3{,}42\,\mu A/ммоль/л. \end{aligned} \qquad (20)$$

Значение $K_п$ на 19,3% больше величины $K_д$.

Благодаря изучению диффузии электролитов удалось установить, что предельный ток восстанавливаемого иона в присутствии избытка постороннего электролита включает добавочный ток, который формулой Ильковича не учитывается. Величина добавочного тока восстанавливаемого иона на капельном ртутном катоде зависит от режима течения жидкости у электрода. В случае цинка добавочный ток при избытке индиферентного электролита больше, нежели при восстановлении Pb^{++}, вследствие того, что при более отрицательном потенциале скорость подачи вещества к электроду увеличивается за счет уменьшения периода капания ртути из капилляра ($E_{1/2}$ свинца в 0,1 N KNO_3—0,4 V и $E_{1/2}$ цинка в 1 N KCl—1,02V относительно насыщенного каломельного электрода).

Знание величины добавочного тока в каждом конкретном случае дает возможность учитывать увеличение добавочного тока вследствие влияния одного иона на другой восстанавливаемый ион при совместном их определении в растворе, определять истинный диффузионный ток интересующего нас иона. Для наглядности приводим пример определения иона свинца в присутствии иона цинка, концентрация которого в шесть раз больше концентрации Pb^{++}.

Раствор, содержащий $5{,}4\cdot10^{-3}$ M азотнокислого свинца, $3{,}24\cdot10^{-2}$ M азотнокислого цинка и 0,12 M азотнокислого калия, подвергался электролизу на капельном ртутном катоде. Было найдено, что в растворе азотнокислого свинца, содержащем ионы цинка, величина $m^{2/3}t^{1/6}$ равна 1,92 мг$^{2/3}\cdot$сек.$^{-1/2}$. Предельный ток после вычитания остаточного тока оказался равным 41,89 μA вместо 39,9, наблюдавшегося при отсутствии иона цинка.

Так как константа диффузионного тока свинца по измерениям диффузии равна 3,16 μA ммоль/л, то согласно выражению (16) истинный диффузионный ток для $5{,}4 \cdot 10^{-3}$ *M* раствора азотнокислого свинца будет

$$I_д = 3{,}16 \cdot 5{,}4 \cdot 1{,}92 = 32{,}76\ \mu A. \qquad (21)$$

Следовательно, добавочный ток составляет 9,13 μA вместо 7,04 при отсутствии Zn^{++}. За счет влияния иона цинка добавочный ток увеличился на 2,09 μA.

На основе вышеизложенного можно сказать, что предельный ток восстанавливаемого катиона в присутствии избытка посторонней соли 1 — 1-валентности, выражается следующим отношением:

$$I_{пр} = 605 \cdot ZD_{ион}^{1/2} cm^{2/3} t^{1/6} + I_{пр}^{0} \frac{(\lambda_к)^{1/2}}{\lambda_0}, \qquad (22)$$

где $D_{ион}$ — коэффициент диффузии иона в присутствии избытка индиферентного электролита.

Для проверки применимости уравнения (22) мы провели ряд опытов, результаты которых представлены в табл. 2. Остаточный ток одного индиферентного электролита вычитался из значения предельного тока.

Таблица 2

Сравнение опытных и вычисленных по уравнению (22) значений предельного тока восстанавливающегося катиона

Электролит	Концентрация в моль/л	Индиферентный электролит	$I_д$* в μA (по измерениям диффузии)	$I_{доб}$ в μA	Вычислено $I_{пр}$ в μA	Найдено $I_{пр}$ в μA	Разность между найденными и вычисленными значениями в %
$Pb(NO_3)_2$	0,0005	KNO_3	2,923	0,646	3,569	3,562	+0,19
	0,001	KNO_3	5,846	1,281	7,127	7,03	+1,4
	0,0026	KNO_3	15,200	3,296	18,496	18,28	+1,2
	0,0048	KNO_3	28,06	6,085	34,145	33,74	+1,2
$ZnCl_2$	0,0015	KCl	7,95	2,133	10,08	9,85	+1,3
	0,0028	KCl	14,83	3,94	18,77	18,39	+2,01

* $I_д$ — предельный диффузионный ток.

Из данных табл. 2 следует, что опытные данные хорошо согласуются с вычисленными значениями по уравнению (22).

О восстановлении и окислении некоторых ионов на неподвижном платиновом микроэлектроде

Рассмотрим осаждение иона свинца на неподвижном платиновом микроэлектроде. Воспользовавшись первым законом диффузии Фика, Кольтгоф и Лингейн [2] нашли, что при применении неподвижного платинового микроэлектрода связь между диффузионным током и концентрацией восстанавливаемого либо окисляющегося иона осуществляется следующим соотношением:

$$I_д = \frac{A \cdot D}{l} ZFc, \qquad (23)$$

где *A* — поверхность электрода; *D* — коэффициент диффузии иона, *Z* — число электронов, участвующих в электродной реакции; *F* — число фарад,

c — молярная концентрация диффундирующего вещества в 1 мл раствора и l — толщина диффузионного пограничного слоя.

С целью проверки правильности уравнения (23) мы поставили ряд опытов по электролизу растворов азотнокислого свинца в 0,1 N KNO_3. На рис. 1 показаны кривые сила тока — напряжение, полученные для растворов $Pb(NO_3)_2$ различных концентраций. Кривые *1*, *2* и *3* отвечают соответственно концентрациям $1{,}91\cdot10^{-3}$, $9{,}5\cdot10^{-4}$ и $4{,}77\cdot10^{-4}$ N азотнокислого свинца.

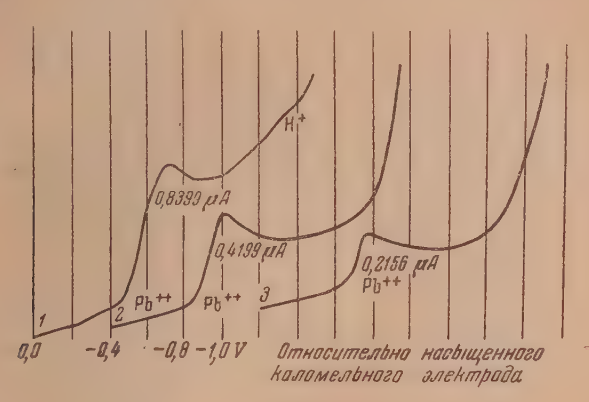


Рис. 1

Электролиз растворов проводился при температуре 25° ± 0,1 С. Электродом служила платиновая проволока длиною 1,7 мм и диаметром 0,2 мм. Во всех случаях до электролиза удаляли из раствора кислород продуванием водорода.

На приведенной полярограмме мы видим ясно выраженную волну свинца при потенциале полуволны — 0,56 V относительно насыщенного каломельного электрода. На вольтамперных кривых видны максимумы. Из приведенного рис. 1 видно, что наблюдается линейная зависимость между диффузионным током и концентрацией $Pb(NO_3)_2$.

Приняв l постоянной, равной 0,025 см и подставив в формулу (23) значение среднего коэффициента диффузии иона свинца, найденного по измерениям диффузии в растворах, содержащих азотнокислый калий, мы сопоставили опытные данные с вычисленными. Данные сведены в табл. 3. Диффузионные токи исправлены на остаточный ток.

Таблица 3

Сравнение найденных и вычисленных по уравнению (23) значений диффузионного тока свинца при применении неподвижного платинового микроэлектрода. $D_{Pb^{++}} = 0{,}7\cdot10^{-5}$ см²/сек; $A = 0{,}01099$ см²

Концентрация в моль/л	Наблюденное в μA	Вычисленное в μA	Разность между найденным и вычисленным значениями в %
$5{,}4\cdot10^{-3}$	4,749	3,207	32,47
$9{,}55\cdot10^{-4}$	0,8399	0,5672	32,47
$4{,}75\cdot10^{-4}$	0,4199	0,2821	32,82
$2{,}385\cdot10^{-4}$	0,2156	0,1417	34,27

Из данных табл. 3 следует, что опытные данные почти на 33% больше вычисленных значений диффузионного тока свинца.

Но если в уравнение (23) подставить коэффициент диффузии иона при бесконечном разбавлении, вычисленный по уравнению Нернста, то опыт-

ные данные хорошо согласуются с вычисленными значениями, отклонение составляет не более 5—6% от наблюденных значений диффузионного тока. Такое совпадение является случайным, так как из приведенного в первом сообщении эксперимента по изучению диффузии иона свинца видно, что коэффициент диффузии иона значительно понижается в присутствии избытка постороннего электролита.

Анализ полярографической волны, полученной с неподвижным платиновым микроэлектродом, показал, что величина наклона прямой, выражающей зависимость накладываемого напряжения от $\lg \frac{I}{I_д - I}$, равна 0,277 V, что значительно отличается от теоретической величины 0,0296 V для $Z = 2$. Такое значительное расхождение вызвано тем, что концентрационная поляризация не является единственным видом поляризации на электроде.

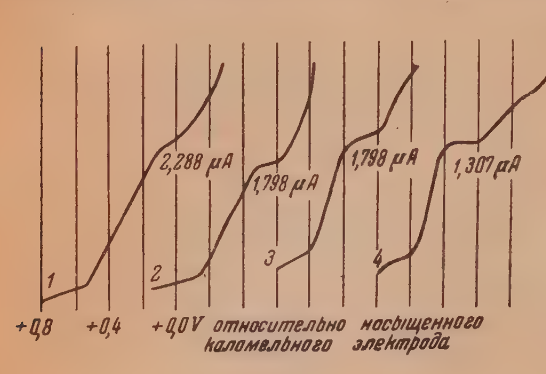


Рис. 2

Применив закон наименьшей суммы квадратов ошибок, мы вывели уравнение, связывающее предельный ток восстанавливаемого либо окисляемого иона с его коэффициентов диффузии в присутствии избытка индиферентного электролита:

$$I_{пр} = \frac{A\,(2{,}1\,D_{ион} - 10^5 D^2_{ион})}{l}\,ZFc, \qquad (24)$$

где $D_{ион}$ — коэффициент диффузии иона в присутствии посторонней соли. Формула справедлива для случая, когда коэффициент диффузии иона имеет значение ниже $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.

С целью проверки применимости уравнения (24) мы поставили ряд опытов по электролизу растворов трех- и двухвалентного железа в различных средах. До электролиза растворенный кислород воздуха из исследуемых растворов удаляли продуванием через раствор водорода. Для той же концентрации соли мы определили диффракционным микрометодом коэффициент диффузии иона железа в присутствии индиферентного электролита.

На рис. 2 показаны кривые сила тока — напряжение, полученные с неподвижным платиновым микроэлектродом при окислении и восстановлении железа. Первая и вторая кривые соответствуют восстановлению трехвалентного железа раствора 0,00566 и 0,00424 M $Fe_2(SO_4)_3$ в 1N HNO_3. Третья кривая отвечает окислению двухвалентного железа, полученного после восстановления Fe^{+3} сернистым газом и удаления последнего водородом. Концентрация железа в растворе 1N H_2SO_4 составляла 0,00424 M. Четвертая кривая соответствует окислению двухвалентного железа из раствора 1N H_2SO_4, содержащей 0,00713 M соли Мора. Из приведенного рисунка видно, что потенциалы полуволн двух- и трехвалентного железа отличаются приблизительно на 0,1 V.

Предельный ток Fe^{+2}, полученного в растворе серной кислоты, содержащей соль Мора в концентрации 0,00713 M, на много меньше $I_{пр}$ для $4{,}24 \cdot 10^{-3}$ M $FeSO_4$ в 1N H_2SO_4. Этот факт требует дальнейшего изучения.

Вставив в уравнение (24) значения коэффициентов диффузии иона железа и считая $l = 0{,}025$ см, мы сравним опытные данные с вычисленными. Данные приведены в табл. 4. Из данных табл. 4 следует, что

вычисленные значения отклоняются от найденных величин предельного тока не более чем на 8%. Такое расхождение можно считать незначительным.

Таблица 4

Сравнение опытных и вычисленных по уравнению (24) значений предельного тока железа $A = 0{,}01099$ см²

Электролит	Концентрация в моль/л	Посторонний электролит	D ион·10^5 см²/сек	$I_{пр}$ в μA		Разница между найденным и вычисленным значениями в %
				наблюденное	вычисленное	
$Fe_2(SO_4)_3$	0,00566	N 1 HNO_3	0,63	2,288	2,223	2,84
$Fe_2(SO_4)_3$	0,00424	N 1 HNO_3	0,63	1,798	1,666	7,34
$FeSO_4$)	0,00424	N 1 H_2SO_4	0,55	1,580	1,498	5,19

Выводы

1. Благодаря изучению диффузии электролитов удалось установить, что предельный ток восстанавливаемого иона в присутствии избытка постороннего электролита включает добавочный ток, который формулой Ильковича не учитывается.

2. Показано, что теория Гейровского и Ильковича о влиянии концентрации индиферентного электролита на предельный ток восстанавливающего катиона, основанная на предположении, что миграционный ток понижается исключительно за счет быстрого уменьшения числа переноса иона, не оправдывается.

3. Установлено, что уравнения Кольтгофа и Лингейна и Мак-Гиллаври не применимы для определения отношения между предельным током без постороннего электролита и предельным током при избытке индиферентного электролита.

4. Предложено эмпирическое уравнение, дающее возможность учитывать добавочный ток, который включается в предельный ток восстанавливаемого катиона в присутствии избытка индиферентного электролита 1 — 1-валентности.

5. Изучено осаждение иона свинца, восстановление и окисление ионов железа на неподвижном платиновом микроэлектроде.

Показано, что уравнение Кольтгофа и Лингейма не применимо для вычисления предельного тока при применении неподвижного платинового микроэлектрода. Предложено полуэмпирическое уравнение, связывающее предельный ток восстанавливаемого либо окисляемого иона с его коэффициентом диффузии в растворах, содержащих избыток индиферентного электролита.

Академия Наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского

Поступила
8. XII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, **26**, 224, 1952.
2. Кольтгоф и Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948.
3. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, **22**, 871, 1948.
4. J. Heyrovsky, Archiv Hem. i. Farm., **8**, 11, 1934; D. Ilkovic. Col. Czechoslov. Chem., **6**, 498, 1934.
5. Я. П. Гохштейн, Журн. общ. химии, **7**, 789, 1937.
6. Mac-Gillavry, Rec. trav. chim. **56**, 1039, 1937; **57**, 33, 1938.
7. Я. П. Гохштейн, Труды комиссии по аналитической химии, т. II. (V), 5, 1949.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ РАСТВОРОВ В БРОМИСТОМ МЫШЬЯКЕ КАК РАСТВОРИТЕЛЕ

СИСТЕМА $ZnBr_2 \cdot Al_2Br_6$ — $AsBr_3$

Е. Я. Горенбейн и Е. Е. Крисс

Установленный закон падения коррегированной молекулярной электропроводности с разведением высококонцентрированных электролитных растворов бинарных систем (электролит — диэлектрик) был проверен, главным образом, на системах с ограниченной растворимостью электролита.

Согласно указанному закону наивысшая коррегированная молекулярная электропроводность должна отвечать коррегированной электропроводности индивидуального электролита, находящегося в жидком состоянии при прочих равных условиях. Проверка этого положения затруднена тем, что, как правило, температура плавления электролита выше температуры кипения диэлектрика.

В литературе относительно мало данных по исследованию коррегированной электропроводности, начиная от индивидуального жидкого электролита. Мы подыскали системы, которые дали возможность исследовать влияние диэлектрика на коррегированную молекулярную электропроводность (начиная от индивидуального жидкого электролита).

Нами были изучены системы: $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ — CBr_4 [1], $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ — $AsBr_3$ [2] и $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ — $SnBr_4$ [3] в широком интервале концентраций при различных температурах. Полученный экспериментальный материал полностью подтверждает справедливость установленного закона для высококонцентрированных электролитных растворов [3]. Однако эти данные относятся только к одному электролиту. Для того чтобы проверить справедливость установленного закона и на других объектах, мы исследовали вязкость, электропроводность и удельные веса системы $ZnBr_2 \cdot Al_2Br_6$ — $AsBr_3$ в широком интервале концентраций, начиная от индивидуального электролита ($ZnBr_2 \cdot Al_2Br_6$) при различных температурах.

Исходные вещества и метод работы

Бромистый алюминий и бромистый мышьяк получали так же, как было описано в наших предыдущих сообщениях [1].

Бромистый цинк готовили растворением металлического цинка в бромистоводородной кислоте. Раствор постепенно упаривали, сухая соль переносилась в тугоплавкую реторту и дважды перегонялась. Полученный препарат, как и другие, хранился в запаянных ампулах.

Методика приготовления растворов и техника измерений те же, что и в предыдущих сообщениях [4].

Электропроводность, вязкость и удельные веса

Бромистый алюминий с бромистым мышьяком по данным термического анализа не образует химических соединений [5] и система из $AlBr_3$ и $AsBr_3$ тока не проводит [6].

Бромистый цинк с бромистым алюминием образует комплексное соединение состава $ZnBr_2 \cdot Al_2Br_6$ [7], и это соединение является электролитом [8].

Бромистый цинк в бромистом мышьяке практически не растворяется. Комплекс $ZnBr_2 \cdot Al_2Br_6$ смешивается с $AsBr_3$ во всех отношениях. Исходя из сказанного, эту систему можно рассматривать как бинарную, электролитом в которой является комплекс $ZnBr_2 \cdot Al_2Br_6$.

Результаты измерений представлены графически, а для температуры 110° сведены в табл. 1. Обозначения общепринятые.

Таблица 1

Система $ZnBr_2 \cdot Al_2Br_6$ — $AsBr_3$ при 110°С

Вес. % $ZnBr_2 \cdot Al_2Br_6$	$d_{4°}^{t}$	$\varkappa \cdot 10^3$	φ	μ	$\eta \cdot 10^2$	$\mu \cdot \eta$
0	3,168	—	—	—	1,243	—
32,1	3,089	0,051	765,4	0,039	2,385	0,00094
45,1	3,062	0,144	549,7	0,079	3,258	0,00257
55,7	3,042	0,306	447,4	0,137	4,929	0,00675
76,0	3,012	0,705	331,4	0,233	15,328	0,03578
84,3	3,000	0,792	300,0	0,238	27,484	0,06534
93,0	2,992	0,782	272,3	0,213	57,500	0,12246
94,4	2,998	0,778	269,0	0,209	70,405	0,14741
96,7	2,987*	0,755	262,3	0,198	89,068	0,17634
100,0	2,986	0,721	254,0	0,183	124,363	0,22779

* Значение, найденное интерполяцией.

Кривые рис. 1 характеризуют зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита и температуры.

По мере увеличения концентрации $ZnBr_2.Al_2Br_6$ удельная электропроводность растет, проходит через максимум, а затем падает. С увеличением температуры максимум сдвигается в сторону более высоких концентраций и проявляет тенденцию к исчезновению. При введении поправки на вязкость максимум удельной электропроводности исчезает. Для наглядности мы на этом же рисунке приводим кривую, передающую зависимость произведения $\varkappa \cdot \eta$ от концентрации при температуре 110°С. Ход последней кривой коррегированной удельной электропроводности не дает указаний на наличие химического взаимодействия между компонентами системы. Следовательно, эта система может считаться двойной (электролит — $ZnBr_2 \cdot Al_2Br_6$, диэлектрик — $AsBr_3$).

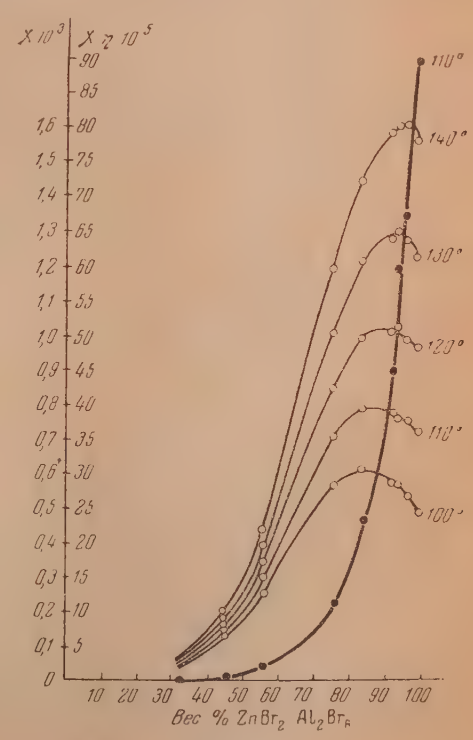


Рис. 1

На рис. 2 представлена зависимость коррегированной и некоррегированной молекулярной электропроводности от разведения. Молекулярная электропроводность от прибавления диэлектрика $AsBr_3$ к индивидуальному жидкому комплексу $ZnBr_2 \cdot Al_2Br_6$ вначале растет, проходит через

максимум, а затем уменьшается. С увеличением температуры электропроводность увеличивается, а максимум ее сдвигается в сторону более высоких концентраций. При учете вязкости максимумы электропроводности исчезают, и наивысшая коррегированная молекулярная электропроводность отвечает коррегированной электропроводности индивидуального электролита, что полностью отвечает закону увеличения коррегированной молекулярной электропроводности с ростом концентрации электролита в высококонцентрированных растворах.

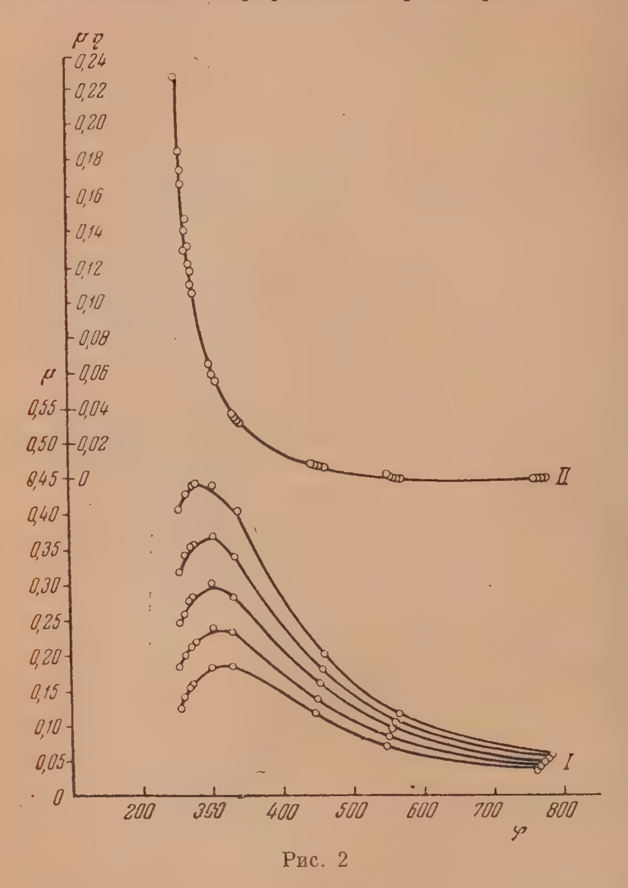


Рис. 2

С повышением температуры произведения из молекулярной электропроводности на вязкость ($\mu \cdot \eta$) падает, а изотермы $\mu \cdot \eta - \varphi$ почти накладываются одна на другую. Исчезновение максимума электропроводности при введении поправки на вязкость дает основание полагать, что появление максимума связано с резким увеличением вязкости системы.

Падение коррегированной молекулярной электропроводности с разведением (с прибавлением диэлектрика) мы объясняем, как и в предыдущих наших сообщениях [9], положениями, основанными на современном учении о жидком состоянии [10]. Необходимо отметить, что Д. И. Менделеев придавал большое значение именно жидкому состоянию; говоря о растворах, он пишет: «Остаются еще многие неясные пункты, но больше со стороны теории жидкого состояния вещества» [11].

Наивысшей степенью упорядоченности при данной температуре (в растворах электролитов) обладают индивидуальные жидкие электролиты. Степень упорядоченности в жидкости характеризуется ближним порядком. Наличие упорядоченной области можно себе представить в виде структурных групп. Эти группы не находятся

в неизменном состоянии, а существуют определенное время, распадаются и вновь образуют агрегаты, состоящие из разноименных ионов.

В растворе имеет место сложное равновесие между этими агрегатами и нейтральными ионными парами; причем ионы, принадлежавшие ранее к одной структурной группе, при распаде этой группы могут входить в состав образовавшейся другой и т. д.

С прибавлением диэлектрика степень упорядоченности уменьшается, структурные группы размываются с образованием нейтральных ионных пар, что приводит к падению коррегированной молекулярной электропроводности.

Увеличение коррегированной электропроводности с ростом концентрации вызывается, по нашим представлениям, тем, что ионы, составляющие структурные группы, не теряют своей индивидуальности и принимают участие в переносе тока (т. е. структурные группы обладают внутренней ионной проводимостью). Ионы, составляющие нейтральные молекулы, не принимают участия в переносе тока, вследствие чего общее количество переносчиков тока уменьшается, и наблюдается падение коррегированной молекулярной электропроводности с разведением.

В наших предыдущих исследованиях [4, 8, 9] было показано, что так называемая аномальная молекулярная электропроводность представляет собой общее явление, присущее всем высококонцентрированным электролитным растворам, что это явление обусловлено молекулярным состоянием электролита в растворе — степенью его упорядоченности. Поскольку коррегированная молекулярная электропроводность с увеличением упорядоченности электролита растет, естественно было допустить наличие внутренней проводимости в структурных группах. Это, казалось бы, должно быть понятным, если исходить из современного учения о структуре жидкостей. Однако некоторые ученые не допускают наличия внутренней проводимости в структурных группах. Поэтому мы считаем необходимым несколько остановиться на этом вопросе.

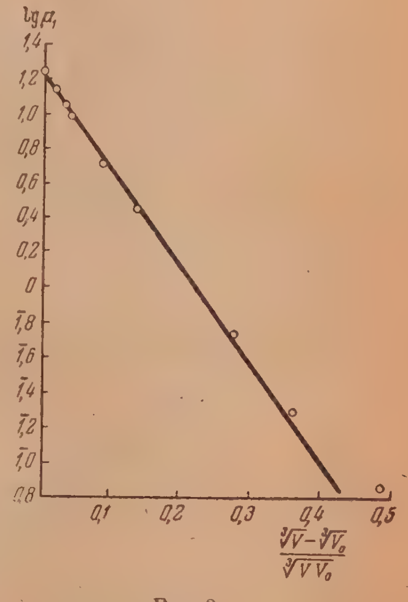


Рис. 3

Как известно, типичные соли в твердом состоянии состоят из ионов. Если поместить кристаллик такой соли между двумя электродами и нагревать его, то еще задолго до плавления мы обнаружим ионную проводимость. Расплавим этот кристалл. Согласно современным представлениям о жидком состоянии в расплаве мы будем иметь ближний порядок, определенную степень упорядоченности, которую мы описываем наличием структурных групп. Пусть мы в определенный момент зафиксируем состояние электролита и поместим структурную группу (ионную жидкость) между двумя электродами. Она безусловно будет проводить ток и, вероятно, по той же схеме, что и твердый электролит. Так мы представляем себе на данном этапе проводимость упорядоченной области электролита в концентрированном растворе. Естественно, и повышение температуры, и прибавление диэлектрика должно приводить к нарушению упорядоченности и образованию нейтральных ионных пар, и поэтому произведение $\mu \cdot \eta$ для области высоких концентраций электролита должно падать, что в действительности наблюдается [8].

Разумеется в этом вопросе еще много неясного, особенно это касается распределения заряженных и нейтральных частиц, индивдуальности диэлектрика. Входит ли последний в состав структурных групп, или образуются области с преобладанием молекул диэлектрика — является

вопросом дальнейших исследований, но наличие внутренней проводимости в структурных группах, по нашему мнению, вряд ли может вызывать сомнение.

Количественная зависимость коррегированной молекулярной электропроводности от разведения для высококонцентрированных растворов удовлетворительно выражается уравнением

$$\lg \mu_1 = \lg \mu_0 - k \frac{\sqrt[3]{V} - \sqrt[3]{V_0}}{\sqrt[3]{VV_0}},$$

где μ_0 — коррегированная на вязкость молекулярная электропроводность индивидуального электролита, μ_1 — коррегированная молекулярная электропроводность при данном разведении, V_0 — объем граммоля электролита (в литрах), V — объем раствора, содержащего граммоль электролита, k — константа.

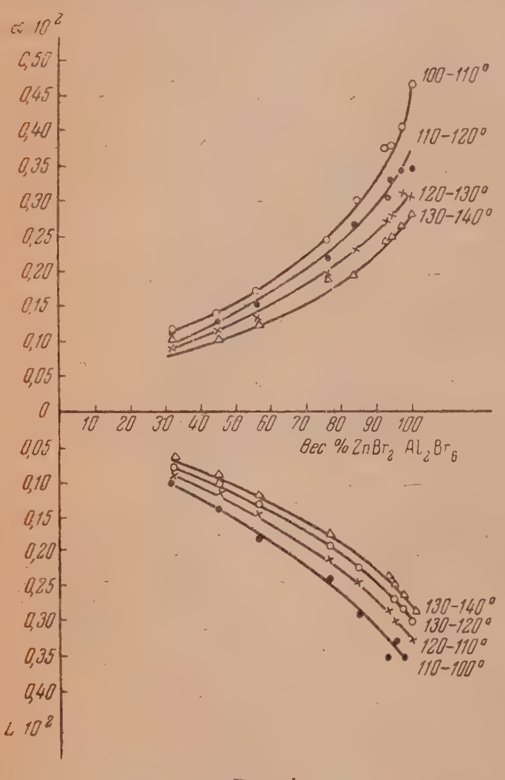


Рис. 4

Из уравнения видно, что зависимость $\lg \mu_1$ от $\frac{\sqrt[3]{V} - \sqrt[3]{V_0}}{\sqrt[3]{VV_0}}$ должна быть линейной. Для проверки этого мы построили график по данным, приведенным в табл. 1.

Рис. 3 наглядно показывает линейную зависимость в довольно широком интервале концентрации (45—100% электролита).

В связи с тем что еще не установлена строгая функциональная зависимость электропроводности от вязкости, особенно для высококонцентрированных растворов, и эту зависимость можно приблизительно оценивать при помощи температурных коэффициентов электропроводности и вязкости, мы рассчитали температурные коэффициенты этих свойств, пользуясь следующими формулами:

$$\alpha = \frac{1}{\mu_{t_1}} \cdot \frac{\mu_{t_2} - \mu_{t_1}}{(t_2 - t_1)}; \quad L = \frac{1}{\eta_{t_1}} \cdot \frac{\eta_{t_2} - \eta_{t_1}}{(t_2 - t_1)};$$

где α и L — соответственно температурные коэффициенты молекулярной электропроводности и вязкости, μ_{t_1}, μ_{t_2}, η_{t_1}, η_{t_2} — цифровые значения молекулярной электропроводности и вязкости для двух смежных температур t_1 и t_2. Результаты вычислений представлены графически на рис. 4.

Приведенные данные показывают, что температурные коэффициенты обратны по знаку и довольно близки по абсолютным значениям, особенно для очень высоких концентраций электролита. Это дает основание

полагать, что именно в этих облстях концентраций электролита молекулярная электропроводность обратно пропорциональна вязкости. С увеличением концентрации электролита возрастают температурные коэффициенты, а с ростом температуры — падают.

Выводы

1. Исследованы электропроводность, вязкость и удельные веса системы $ZnBr_2 \cdot Al_2Br_6$— $AsBr_3$ при температурах 100, 110, 120, 130, 140° в широком интервале концентраций (100—32% электролита).

2. Установлено, что наибольшее значение коррегированной электропроводности отвечает коррегированной электропроводности индивидуального электролита $ZnBr_2 \cdot Al_2Br_6$.

3. Показано, что причиной образования максимумов на кривых и удельной и молекулярной электропроводности для данной системы является резкое увеличение вязкости системы с ростом концентрации электролита.

4. По данным вязкости и электропроводности нельзя сделать вывод о наличии химического взаимодействия между электролитом и диэлектриком ($AsBr_3$).

5. Сопоставление температурных коэффициентов молекулярной электропроводности и вязкости показывает, что электропроводность приблизительно обратно пропорциональна вязкости для области высоких концентраций.

6. На данной системе показана справедливость закона уменьшения коррегированной молекулярной электропроводности с разведением для высококонцентрированных растворов, начиная от индивидуального электролита.

7. Количественно зависимость между коррегированной молекулярной электропроводностью и разведением для высококонцентрированных растворов удовлетворительно представляется уравнением:

$$\lg \mu_1 = \lg \mu_0 - k \frac{\sqrt[3]{V} - \sqrt[3]{V_0}}{\sqrt[3]{VV_0}} .$$

Киевский ветеринарный институт *

Поступила 23. XII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Горенбейн и Е. Е. Крисс, Журн. общ. химии, **21**, 1387, 1951.
2. Е. Я. Горенбейн и Е. Е. Крисс, Журн. физ. химии, **25**, 791, 1951.
3. Е. Я. Горенбейн, Журн. физ. химии, **25**, 1160, 1951.
4. Е. Я. Горенбейн, зап. Ин-та химии АН УССР, **7**, 213, 1940.
5. В. А. Избеков, Z. anorg. allg. Chem., **143**, 80, 1925.
6. В. А. Избеков и В. А. Плотников Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, **103**, 18, 1911.
7. J. Kendall, E. D. Crittenden a. H. K. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc., 45, 963, 1923.
8. Е. Я. Горенбейн, Журн. общ. химии, **15**, 729, 1945; **18**, 1427, 1948.
9. Е. Я. Горенбейн, Журн. физ. химии, **20**, 881, 1946; Журн. общ. химии, **17**, 873, 1947; Е. Я. Горенбейн «Труды Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Изд-во АН УССР, Киев, 1949, стр. 304.
10. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях, ОНТИ, 1935; Изв. АН СССР, сер. физ. 5, 32, 1941; Н. С. Гингрич, Усп. химии **15**, 297, 1946; О. Я. Самойлов, Журн. физ. химии, **20**, 1411, 1946; Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей. Изд.-во АН СССР, 1945, стр. 99; С. Б. Гурвич и В. Г. Панченко, Природа *1* и *2*, 1949.
11. Д. И. Менделеев, Исследования водных растворов по удельному весу, 1887.

* Измерительная часть выполнена в ИОНХ Академии Наук УССР.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В НЕКОТОРЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

В. А. Киреев, Ю. Н. Шейнкер и Е. М. Переслени

В настоящей работе изучены фазовые равновесия жидкость — пар при постоянном давлении для трех бинарных систем: толуол — циклогексанон, толуол — изобутиловый спирт, толуол — изопропиловый спирт.

Температуры кипения всех компонентов при атмосферном давлении лежат достаточно высоко (см. табл. 1), в связи с чем изучение фазового равновесия в этих системах встречало известные трудности при попытках использования для этой цели прибора, описанного в свое время одним из нас совместно с И. П. Ситниковым [1]. Этот прибор был предназначен и использовался для изучения равновесий лишь при невысоких температурах (не выше 40—50°). При проведении же при его помощи измерений при более высоких температурах можно было ожидать, что прибор не будет давать удовлетворительных результатов в связи с возможностью ректификации.

Вследствие этого было необходимо конструирование нового типа прибора. Нам казалось, целесообразным совместить при этом основные принципы устройства эбулиоскопов и приборов указанного выше типа.

В этой работе были опробованы две новые модели. Первая из них повторяет основные элементы упомянутого выше прибора и отличается от него тем, что в сосуд, где происходит кипение, вводится приспособление типа гидроэлеватора, обозначенное на рис. 1 через *б*. При кипении жидкости в сосуде *а* непрерывная струя ее через трубку гидроэлеватора *б* выбрасывается паром на шарик термометра. При этом жидкость сливается обратно в сосуд *а*, а пар уходит по отводной трубке в холодильник, конденсируется и стекает в сборнике конденсата *в*. Отсюда происходит непрерывное возвращение конденсата в основной сосуд *а*.

Обогрев производится при помощи нагреваемой током спирали, вмонтированной в соответствующую асбестовую оболочку. В прибор вводится примерно 150 мл жидкости, объем конденсата, задерживающегося в приемнике, составляет 8 мл, общая высота прибора (без термометра) 30 см. Все операции на приборе вполне аналогичны операциям на приборе, указанном выше. В дальнейшем мы этот прибор будем называть прибором с гидроэлеватором.

Вторая модель включает в себя основные элементы эбулиоскопа и показана на рис. 2.

Прибор представляет собой эбулиоскоп, в котором пары после конденсации в холодильнике попадают в приемник *g*, устроенный подобно приемникам указанных выше приборов. Конденсат из приемника возвращается в основной сосуд *а* по узкому капилляру *е*. Существенное значение для работы прибора имеет надлежащий выбор диаметра и длины капилляра, особенно в тех случаях, когда компоненты системы сильно разнятся по температурам кипения. Конденсат в этих случаях должен стекать по капилляру с весьма малой скоростью, иначе происходит бурное вскипание жидкости с перебросами. Вместе с тем размеры этого капилляра должны быть такими, чтобы при рабочей скорости кипения (примерно 1—2 капли конденсата в 1 сек.) не происходило накапливания жидкости в сливной трубке.

В результате испытаний был принят капилляр длиной 70 мм, при внутреннем диаметре 0,4 мм.

Объем основного сосуда *а* составляет 100 мл, количество конденсата, задерживаемого в приемнике, равняется 1—1,5 мл. В зависимости от метода анализа проб последняя величина может быть сделана меньшей или большей, что следует учитывать при изготовлении прибора. Общая высота прибора (без термометра) 40 см. Повидимому, не имеется каких-либо принципиальных трудностей в существенном уменьшении всех размеров прибора для работы с меньшими количествами вещества.

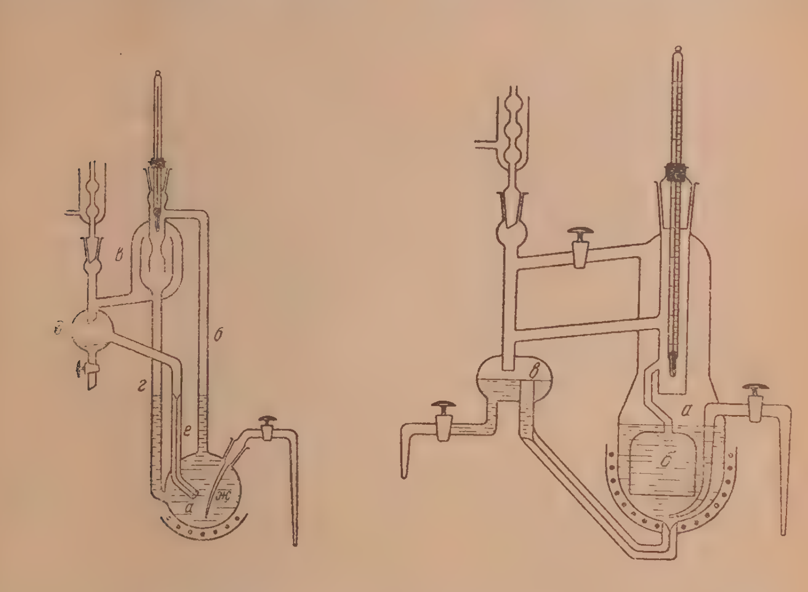


Рис. 1. Прибор с гидроэлеватором

Рис. 2. Прибор с эбулиоскопом

В верхней части прибор снабжен специальным отделителем пара от жидкости *в*. Этот отделитель обеспечивает хорошую теплоизоляцию пространства, в котором происходит разделение жидкой и парообразной фаз, и поэтому полностью устраняет возможность частичной ректификации.

Сосуд *а*, трубка *б* и верхняя часть прибора должны быть хорошо теплоизолированы (слой асбеста). Обогрев, так же как и в предыдущем приборе, производится при помощи нагреваемой током спирали, вмонтированной в асбестовую оболочку.

Для успешной работы прибора при атмосферном давлении необходимо наличие в сосуде *а* кусочков пемзы для создания равномерности кипения. При работе под пониженным давлением это достигается впуском через капилляр *ж* слабого тока пузырьков воздуха (или другого газа, если это является существенным).

Кипение не должно быть слишком интенсивным, ибо при этом возникает опасность попадания брызг жидкости вместе с паром в сборник конденсата. В нашей практике использовалась интенсивность кипения, отвечающая 1—2 каплям конденсата в секунду. При соблюдении этих условий прибор работает очень стационарно как при атмосферном, так и при пониженном давлении (до 20 мм рт. ст.).

В дальнейшем этот прибор мы будем называть прибором с эбулиоскопом. Следует отметить, что он оказался близким по своей конструкции с прибором, описанным недавно в литературе [2].

Для оценки работы описанных приборов в области повышенных температур нами было произведено их сравнительное испытание на известной бинарной системе. Для этой цели была избрана система бензол — хлорбензол, которая близка к идеальным [3], и поэтому позволяет с достаточным приближением применить расчетные данные для проверки опытных.

Бензол и хлорбензол (химически чистые), предназначенные для этой цели, были подвергнуты дополнительной очистке. Бензол очищался по обычному методу при помощи серной кислоты, промывался, высушивался и перегонялся. Хлорбензол (химически чистый) подвергался только перегонке. Перегонка осуществлялась на лабораторной ректификационной колонке с полной обратной конденсацией и регулируемым отбором. Насадка — стеклянные спирали (по Фенске), число теоретических тарелок — 13—15 для стандартной смеси бензол — дихлорэтан. При перегонке для работы отбиралась основная фракция, отгонявшаяся в пределах 0,2° С.

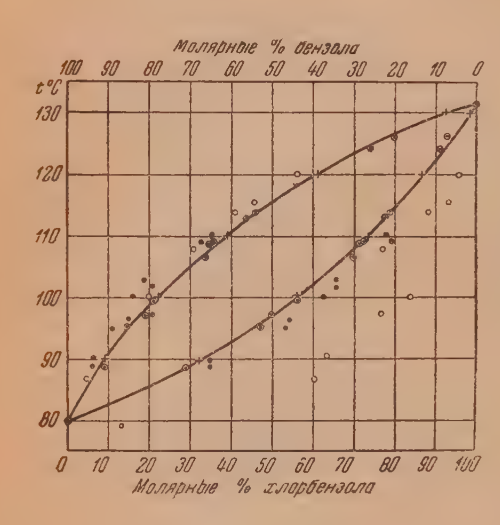


Рис. 3. Равновесие в системе бензол — хлорбензол (760 мм рт. ст.). Данные измерений на разных приборах × — рассчитанные точки; ○ — точки, полученные на приборе В. А. Киреева и И. П. Ситникова; ● — точки, полученные на приборе с гидроэлеватором; ⊙ — точки, полученные на приборе типа эбулиоскопа

Очищенные таким образом вещества имели следующие константы: бензол: $t_{кип/760\ мм} = 80{,}0°\,C$, $n_D^{20} = 1{,}5012$ (литературные данные [4]: $t_{кип/760\ мм.} = 80{,}08°\,C$, $n_D^{20} = 1{,}5016$); хлробензол: $t_{кип/760\ мм.} = 131{,}4°C$, $n_D^{20} = 1{,}5246$ (литературные данные [4]: $t_{кип/760\ мм.} = 132°\,C$, $n_D^{20} = 1{,}5248$).

Определение состава конденсата и жидкой фазы производилось по показателю преломления. Для этого первоначально была получена соответствующая калибровочная кривая.

Точки фазового равновесия измерялись при атмосферном давлении (740—760 мм рт. ст.) и все результаты приводились к давлению 760 мм рт. ст.

Атмосферное давление измерялось ртутным барометром с точностью до 0,1 мм рт. ст., температуры кипения — ртутными термометрами с делениями в 0,1° С. Термометры были проверены в Институте мер и измерительных приборов. При измерении вносилась поправка на выступающий столбик термометра.

На рис. 3 представлены полученные экспериментальные результаты. По оси абсцисс отложен состав фаз в молярных процентах, по оси ординат — температуры. Как видно из данных, приведенных на рисунке, прибор, описанный в свое время В. А. Киреевым и И. П. Ситниковым, как и следовало ожидать, не оказывается пригодным для работы в области повышенных температур. Хотя введение гидроэлеватора и улучшает несколько показатели (прибор с гидроэлеватором), однако все же не делает их приемлемыми. Возможно, это связано с конструктивными неточностями, допущенными при изготовлении этого образца прибора.

Вполне хорошие результаты показал прибор с эбулиоскопом. Полученная при его помощи кривая полностью совпадает с рассчитанной. Дальнейшая практика работы с этим прибором показала его полную применимость для изучения фазовых равновесий жидкость — пар в широком интервале давлений (760 — 20 мм) и температур (200—30° С).

В связи с этим изучение фазового равновесия в системах толуол — циклогексанон, толуол — изобутиловый спирт и толуол — изопропиловый спирт производилось при помощи этого последнего прибора.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Все вещества, использованные в работе, подвергались предварительной очистке. Толуол обрабатывался серной кислотой, промывался, сушился и перегонялся. Циклогексанон подвергался лишь перегонке; изобутиловый спирт сушился свежепрокаленной окисью кальция, и дважды перегонялся; изопропиловый спирт обезвоживался пропусканием его паров сквозь слой окиси кальция и перегонялся после кипячения над окисью кальция.

Перегонка всех веществ производилась на упоминавшейся выше лабораторной ректификационной колонке. Во всех случаях отбиралась основная масса вещества, отгонявшаяся в пределах 0,2° C.

Константы всех очищенных таким образом препаратов, сопоставленные с литературными, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	$t_{кип}$/760 мм °C		n_D^{20}		d_4^{20}	
	Опыт.	Лит. [4]	Опыт	Лит. [4]	Опыт	Лит. [4]
Толуол	110,4	110,6	1,4961	1,4961	0,8657	0,8660
Циклогексанон	154,8	155,0	1,4508	1,4507	0,9466	0,9478
Изобутиловый спирт	108,0	108,1	1,3961	1,3977 (15°)	0,8028	0,8058 (15°)
Изопропиловый спирт	82,3	82,4	1,3779	1,3775	0,7862	0,7855

Изучение фазовых равновесий производилось в интервале от 0 до 100% каждого компонента.

Все измерения производились по описанной выше методике. Состав конденсата и жидкой фазы определялся по показателю преломления смеси. Измерения показателя преломления производились на рефрактометре типа Аббе с точностью отсчета до ± 0,0001, что отвечало точности определения концентраций ± 0,2% для системы толуол — циклогексанон и ± 0,1% для двух других систем.

В табл. 2, 3 и 4 и на рис. 4 представлены полученные экспериментальные результаты определения температур кипения и состава фаз при 760 мм рт. ст. для указанных систем. На рис. 4 по оси абсцисс отложен состав фаз в весовых процентах, по оси ординат — температуры.

Таблица 2

Толуол — циклогексанон

t°C	Состав пара в молярных % толуола	Состав жидкой фазы в молярных % толуола
110,4	100,0	100,0
116,0	94,3	80,2
120,3	88,4	66,0
126,7	75,6	47,8
131,2	65,1	35,6
136,0	57,1	27,7
140,3	48,3	20,9
144,4	35,1	13,5
149,5	18,9	8,2
154,8	0,0	0,0

Как видно из этих данных обе системы, содержащие в качестве компонентов спирты, обладают азеотропными точками. Это вызывается существенным отклонением их от идеальности, что вообще характерно для систем с компонентами, способными к образованию межмолекулярных водородных связей.

В наших случаях это отклонение обусловлено частичным разрушением водородных связей между молекулами спирта при смешении его со вторым компонентом — толуолом, причем степень этой «диссоциации» растет с повышением концентрации толуола. Благодаря этому происходит соответствующее изменение состава паровой фазы и общего давления пара в системе.

Таблица 3

Толуол—изобутиловый спирт

t°C	Состав пара в молярных % толуола	Состав жидкой фазы в молярных % толуола
110,4	100,0	100,0
107,2	87,0	96,5
104,7	77,3	89,7
103,8	73,6	87,0
103,3	71,2	84,4
102,5	67,4	80,3
101,9	64,1	76,2
101,4	59,8	68,2
100,9	57,0	63,8
100,6	54,4	58,8
100,5	53,6	55,0
100,8	48,0	44,1
101,1	44,2	35,5
101,2	42,1	33,3
101,7	36,3	25,3
101,9	33,4	21,1
102,8	26,7	15,0
103,6	21,8	11,4
105,2	13,1	6,6
108,0	0,0	0,0

Таблица 4

Толуол — изопропиловый спирт

t°C	Состав пара в молярных % толуола	Состав жидкой фазы в молярных % толуола
110,4	100,0	100,0
104,6	82,1	97,0
96,6	62,3	92,2
94,4	56,6	89,7
91,0	49,8	85,1
88,5	43,8	79,7
86,6	40,2	74,4
85,4	37,8	68,8
84,0	33,7	60,3
83,2	31,0	53,1
82,2	27,9	42,6
81,8	24,5	32,4
81,5	23,5	29,6
81,5	21,9	25,8
81,4	19,3	22,0
81,2	17,6	18,5
81,2	14,6	14,2
81,6	8,2	6,7
82,3	0,0	0,0

При достаточной близости температур кипения компонентов эти явления приводят к появлению азеотропных точек с минимумом температур кипения, что и имеет место в нашем случае.

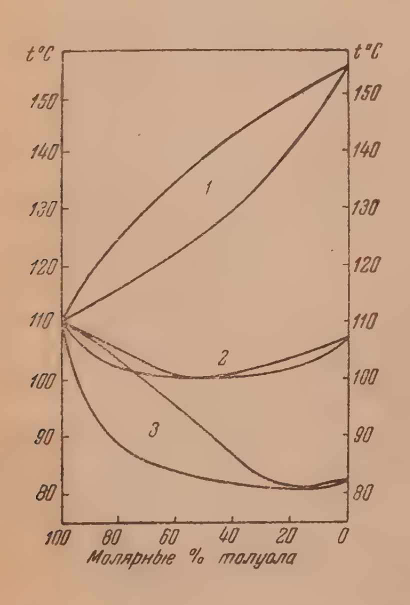


Рис. 4. Равновесие в системах: *1* — толуол — циклогексанон (760 мм рт. ст.); *2* — толуол — изобутиловый спирт (760 мм рт. ст.); *3* — толуол — изопропиловый спирт (760 мм рт. ст.)

На основании полученных данных азеотропная точка системы толуол — изобутиловый спирт отвечает температуре кипения 100,7° С и содержанию 51,7% (молярных) толуола; для системы толуол — изопропиловый спирт — соответственно 81,2° С и 15,5% (молярных) толуола при 760 мм рт. ст.

Выводы

1. Предложена и опробована новая конструкция прибора для изучения фазовых равновесий жидкость — пар, позволяющая производить измерения в широком диапазоне температур.

2. Получены кривые равновесия жидкость — пар для бинарных систем: толуол — циклогексанон, толуол — изобутиловый спирт, толуол — изопропиловый спирт при 760 мм рт. ст.

3. Установлено положение азеотропных точек в системах толуол — изобутиловый спирт и толуол — изопропиловый спирт.

Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе
Москва

Поступила
25. I. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Киреев, И. Н. Ситников, Журн. физ. химии, 15, 492, 1941.
2. Gillespie, Ind. Eng. Chem., An. Ed., 18, 575, 1946.
3. A. Martin, B. Collie, Journ. Chem. Soc., 2658, 1932.
4. Словарь органических соединений, ИИЛ, 1949.

О ЗАЩИТНЫХ ОКИСНЫХ И ГИДРООКИСНЫХ ПЛЕНКАХ НА МАГНИИ

Н. А. Шишаков

Вопрос о строении естественной защитной окисной пленки на магнии, существование которой приходится предполагать на основании химической устойчивости магния на воздухе, до сих пор остается нерешенным. В книге В. Е. Лашкарева [1] приводится электронограмма от поверхности «окисленного на воздухе» магниевого шлифа, совершенно ясно обнаруживающая наличие MgO, но не указывается, происходило ли это окисление при обыкновенной или при повышенной температуре. Несколько более определенные опыты были проведены Финчем и Кворреллем [2]. Ими исследовались пленки магния, полученные конденсацией его на платину и окисленные пропущенным через хлористый кальций воздухом в самом электронографе. При этом удалось констатировать, что на поверхности магния при комнатной температуре действительно возникает некоторая окись. Однако авторам не удалось правильно разобраться в дифракционной картине, и они пришли к неверному выводу, что естественной окисной защитной пленке на магнии свойственна тригональная структура MgO с константами $a = 2{,}99$ Å и $c = 1{,}55$ Å. Предположению о такой структуре противоречит отсутствие в таблице этих авторов характерных для такой решетки отражений с индексами 110, 300 и наличие нехарактерных — 100, 200, 210 и др.

Нам также пришлось столкнуться с вопросом о естественной защитной пленке на магнии, главным образом, в связи с изучением структуры и свойств защитных пленок, возникающих на магнии в жидких средах. Материалом для исследования служили чистый магний и его сплав с небольшим количеством марганца, из каковых изготовлялись плоские шлифы, годные для исследования методом отражения. Работа с такими реальными объектами оказалась связанной с большими затруднениями, главным образом из-за сложности электронограмм, затрудняющей контроль чистоты поверхности. Однако, в конечном счете, полученный материал оказался все же достаточным для того, чтобы разобраться в основных особенностях строения поверхностных слоев магния, в частности выяснить и вопрос о естественной окисной защитной пленке.

Чтобы не оставалось сомнений в достаточной чистоте проводившихся опытов, приведем в первую очередь результаты, полученные с тонкой пленкой магния, специально возогнанной в очень хорошем вакууме на поверхность целлулоидной пленки*. Как и следовало ожидать, в таком случае получается картина металлического магния с совершенно беспорядочной ориентацией кристаллов (рис. 1). На этой картине особенно хорошо заметны первые два кольца, соответствующие наиболее интенсивным отражениям 002 и 101 металлического магния. Достаточно хорошо можно видеть также и несколько внешних колец, которые имеют такую же толщину и которые относятся к другим, хорошо известным, отражениям магния. Однако рядом с указанными двумя главными кольцами можно заметить также и одно толстое, значительно более слабое кольцо. В этом месте никаких отражений у металлического магния быть не может, и поэтому данное кольцо приходится считать принадлежащим другой фазе,

* Такие очень чистые образцы любезно делались для нас П. В. Чураевым.

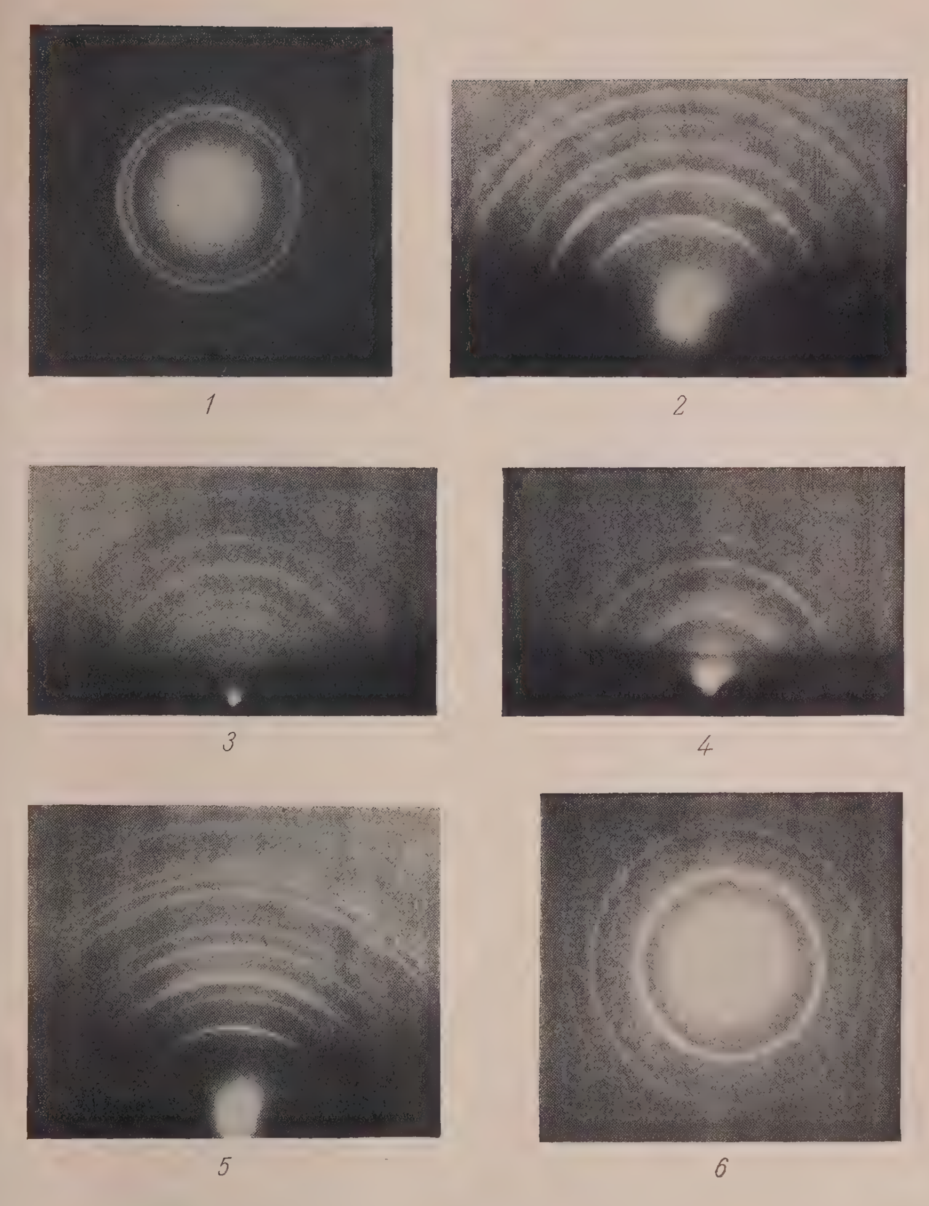


Рис. 1. Магний металлический. Третье — слабое, широкое — кольцо принадлежит мелким кристаллам нормальной окиси магния

Рис. 2. Нормальная окись магния. Первая — слабая — линия, судя по ее незначительной ширине, принадлежит отражению 101 нормального металлического магния

Рис. 3. Нормальная гидроокись магния — брусит гексагональной структуры

Рис. 4. Такая же гексагональная гидроокись магния, как на предыдущем рисунке, но форма ее кристаллов чешуйчатая

Рис. 5. Новая модификация гидроокиси магния, отличающаяся от нормальной гексагональной отсутствием отражения 100 (ср. рис. 3) и наличием добавочных отражений. Структура скорее ромбическая

Рис. 6. Та же новая модификация гидроокиси магния, что и на рис. 5, но возникшая за счет окисления тонкой пленки магния в парах кипящей воды



на что указывает и его особенная толщина. Пользуясь линиями магния как стандартом, мы и находим для этого лишнего кольца периодичность $d = 2{,}09$ Å, весьма близко совпадающую с периодичностью наиболее сильной линии кубической окиси магния. Это показывает, что предположение об аномальной решетке окиси на поверхности магния действительно является необоснованным.

MgO возникает на поверхности магния тем более отчетливо, чем выше температура, при которой происходит окисление. Например, при температуре около 600° окись магния получается в совершенно чистом виде, но при 100° уверенности в этой чистоте нет, так как наряду с линиями окиси магния картина содержит сильную вуаль, которая затрудняет производить оценку относительных интенсивностей линий. При 300° также получается картина окиси магния (рис. 2), но относительно происхождения внутреннего слабого кольца остаются некоторые сомнения. Трудно настаивать на том, что оно принадлежит отражениям 111 окиси магния, которым свойственна периодичность 2,43 Å, так как структурная амплитуда для него $4(f_{Mg} - f_O)$ из-за незначительной разницы между атомными факторами магния и кислорода должна быть чрезвычайно малой, в особенности в сравнении со структурной амплитудой $4(f_{Mg} + f_O)$ для смежного сильного отражения 002. Обращает на себя внимание и сравнительно небольшая толщина этой внутренней линии по сравнению со всеми остальными линиями. Поэтому представляется более вероятным, что эта внутренняя линия скорее принадлежит отражению 101 металлического магния с периодичностью 2,447 Å, которое во много раз интенсивнее любых других интенсивных отражений решетки магния. В данном случае приходится считать, что присутствие этой необычной для окиси магния линии представляет собой результат неполного окисления той части поверхностных слоев на магнии, которые еще остаются проницаемыми для электронов.

Если перенести эти соображения об одновременной диффракции электронов и от металла и от его окиси на случай более низких температур, например комнатной, то в силу наличия окисной пленки на поверхности и в силу ее небольшой толщины мы и должны ожидать появления смешанных картин при отражении электронов от поверхности магния. Повидимому, так это на самом деле и происходит.

Шлифованный магний электронографировался много раз, причем обращалось внимание на качество подготовки поверхности. Образцы шлифовались напильником, стеклом, окисью алюминия, царапались бритвой обрабатывались в сокслете и т. п. Однако ни в одном случае не удавалось получать столь же отчетливые картины, какие получаются при исследовании электролитических осадков или поверхности металлов, обработанных при высоких температурах. Во всех случаях картина состояла из сравнительно небольшого числа несильных отражений и густой вуали. Уже это обстоятельство указывало на наличие на поверхности более чем одной фазы. Однако более детальное изучение таких картин позволило констатировать следующее.

Часть наблюдающихся отражений принадлежит металлическому магнию, а остальные отражения, для которых периодичности найдены по магниевому стандарту, повидимому, принадлежат нормальной окиси магния. Примером такого определения может служить табл. 1 (сама электронограмма здесь не приводится).

Из этой таблицы видно, что, в пределах ошибок опыта, для константы a MgO получается величина, совпадающая с известной величиной $a = 4{,}20$ Å. Само собой разумеется, что при распределении этих линий между металлическим магнием и его окисью учитывалось, что характер линий для обоих этих веществ различен (у MgO линии более размытые), а также и то, что указанные здесь линии и в том и в другом случае являются

Таблица 1

Электронограмма от поверхности свежешлифованного магния

Отражения магния				Отражения окиси магния			
hkl	*r*	*d*	*L*λ	*r*	*d*	*hkl*	*L*λ
002	5,8	2,600	15,08	7,2	2,112	200	4,224
101	6,2	2,447	15,17	10,2	1,492	220	4,217
102	8,0	1,897	15,18	12,5	1,216	222	4,215
103	10,2	1,492	15,23				
112+201	11,5	1,351	15,54				
004	11,6	1,300	15,08				
	Средн.	—	15,21		Средн.	—	4,219

наиболее интенсивными. Таким образом и исследование отражения электронов показывает, что на поверхности магния при взаимодействии его с воздухом происходит быстрое образование пленки MgO.

В свете этих данных представляет интерес еще раз рассмотреть таблицу, приведенную в указанной работе Финча и Кворреля и не получившую до сих пор удовлетворительного объяснения. Не могут ли среди описанных в этой таблице отражений находиться и такие, которые судя по условиям опыта, должны принадлежать нормальной окиси магния? Чтобы полностью исчерпать этот вопрос, в табл. 2 приведено, наряду с экспериментальными данными этих авторов, заимствованными из их таблицы и имеющейся при статье копии электронограммы, также и объяснение происхождения всех этих отражений.

Таблица 2

Окись магния, возникшая при окислении магния на воздухе. Экспериментальные данные Финча и Кворреля: экспозиция 0,2 сек. при 42 kV; λ = 0,05839 Å

Интенсивности	Отражения магния				Отражения окиси магния		
	$d_{эксп}$	*hkl*	$d_{ист}$	Δ, %	*hkl*	$d_{ист}$	Δ, %
Оч. сильн., широк.	2,60	101	2,447	+6			
» » »	2,25				200	2,10	+7
» » »	1,59				220	1,48	+7
Сильн., тонк.	1,42	112	1,363	+4			
» широк.	1,29				222	1,21	+6
Слаб., »	1,13				400	1,05	+7
Средн. »	0,01				420	0,94	+7
	0,98	211	1,027	+5			
Средн., широк.	0,92				422	0,88	+4
Оч. слаб., широк.	0,81				440	0,75	+7
» » »	0,75				442+600	0,70	+7

В пользу объяснения, что картина принадлежит отчасти металлическому магнию, а главным образом MgO, говорит указание авторов, что у них окисление производилось сухим воздухом. Однако такое объяснение приводит к заключению, что длина волны в их опытах была примерно на 6% больше указанной, т. е. что их снимок был получен при 38 kV, а не при 42 kV, как указано авторами. Такая ошибка очень часто происходит при электронографическом исследовании, где не-

применяются стандартные вещества и где длину волны вычисляют из измеренного напряжения. Это могло произойти и в опытах Финча и Кворреля, так как в своей работе они, повидимому, не особенно стремились к тому, чтобы избегнуть такой случайности. На это указывают колебания напряжения от случая к случаю в этой работе от 37—38 kV (см. их табл. I и V) до 45 kV (табл. VII) и даже до 51 kV (табл. VIII). Во всяком случае, никаких специальных оговорок о том, что за напряжение 42 kV авторы полностью ручаются и что приведенные табличные данные о периодичностях носят абсолютный характер, в их работе не имеется.

Таким образом, заключение о том, что защитной пленке на магнии свойственна структура MgO, основывается на совершенно разнообразных опытах, и поэтому соображения о том, что это — аномальная окись магния или гидроокись магния, приходится считать очень мало обоснованными.

Электронографические исследования шлифованной поверхности магния, обработанной в различных жидких средах, позволили получить целый ряд разнообразных картин. Во многих случаях они оказались весьма сложными, принадлежащими, по крайней мере, двум фазам, которые, в свою очередь, оказались пока еще плохо изученными, что сильно затрудняло расшифровку этих картин. Но в некоторых случаях результаты получились достаточно ясными для того, чтобы о них можно было здесь упомянуть.

Достаточно ясными получаются электронограммы от поверхности магния, который обрабатывался в щелочных растворах хромовокислых солей. В этом случае на поверхности возникает известная гексагональная гидроокись магния — $Mg(OH)_2$ с константами решетки $a = 3{,}13$ Å и $\frac{c}{a} = 1{,}50$ (рис. 3). Характерным для такой картины бруситового типа является наличие, кроме сильных первой и третьей линий 100 и 110, также и близкой к первой сильной линии 002 с периодичностью 2,37.

В других случаях, например после травления магния слабой азотной кислотой и последующей промывки водой, получается сходная картина (рис 4), повидимому также принадлежащая гидроокиси магния, но содержащая наряду с резкими линиями, например 110, сильно размытую линию вместо первых двух, что указывает на крайне малую толщину табличек брусита при достаточно больших их размерах в двух других измерениях. Такие не вполне сформировавшиеся кристаллы брусита вполне могут возникать не только в воде, но и во влажном воздухе, и своим присутствием сильно маскировать картину от других фаз.

Особенно большой интерес представляет вещество, возникающее на поверхности магния при обработке его парами кипящей воды, самой кипящей водой, горячими растворами щелочей и т. п. Во всех такого рода случаях получается электронограмма изображенного на рис. 5 типа. Несмотря на совершенно ясный характер картины, разобраться в ней оказалось нелегко. Если предположить, что решетка ромбическая, то неплохой результат удается получить для следующих констант решетки

$$a = 3{,}792 \text{ Å}, \quad b = 10{,}16 \text{ Å}, \quad c = 2{,}842 \text{ Å}.$$

К сожалению, этот результат нельзя считать однозначным, но некоторое сходство найденной решетки с решеткой ромбической гидроокиси алюминия γ-AlOOH:

$$a = 3{,}70 \text{ Å}, \quad b = 12{,}09 \text{ Å}, \quad c = 2{,}96 \text{ Å}$$

заставляет считать возможным, что по аналогии с гидроокисью алюминия, описанной в другой статье [3], гидроокись магния также может иметь кроме известной гексагональной также и ромбическую модификацию. Периодичности решетки этой новой гидроокиси магния представлены в табл. 3

Из попыток получить эту гидроокись другими путями здесь можно упомянуть лишь одну, а именно, когда действию водяного пара при 100° подвергался металлический магний, полученный конденсацией в вакууме на целлулоидную пленку. В зависимости от времени выдерживания такой пленки магния в парах воды картины получались не вполне сходные друг с другом, но описанная гидроокись все же возникала и в этих условиях. На рис. 6, который может служить одним из примеров такой электроносъемки на просвечивание, легко можно разобрать резкую линию с периодичностью $d = 1{,}651$ и удостовериться, что внутренняя широкая линия принадлежит отражению этой же гидроокиси с периодичностью $d = 2{,}521$ и отражению металлического магния с периодичностью $d = 2{,}447$. Само собой разумеется, что на оригинальном негативе заметно гораздо большее число линий, которые объясняются наличием обеих этих решеток.

Таблица 3

Экспериментальные данные для новой решетки $Mg(OH)_2$

Интенсивности	d
Слабая	2,842
Оч. сильная .	2,521
Средняя . . .	1,896
Оч. сильная .	1,651
Слабая . . .	1,577
Оч. слабая . .	1,439
Сильная . . .	1,370
Средняя . . .	1,236
Сильная . . .	1,046
Средняя . . .	0,981
Средняя . . .	0,930

Эта новая гидроокись магния представляет интерес и в других отношениях. Судя по упомянутым опытам, она возникает при взаимодействии с водой, может быть, даже и независимо от присутствия кислорода. В этом отношении она аналогична той новой гидроокиси железа, которая возникает при взаимодействии с его водяным паром в чистых условиях и которая описана в другой работе [3]. Познание таких гидроокисей на поверхности металлов могло бы представлять, может быть, такой же интерес, как и познание безводных окисных пленок, которые играют значительную роль в пассивности металлов и в других явлениях.

Другое значение этой гидроокиси магния можно понять, если вспомнить, что аналогичная ей гидроокись алюминия γ-AlOOH, также возникающая в горячих водных условиях, оказывается хорошим защитным материалом на поверхности алюминия и его сплавов, чем часто пользуются для закупорки тонких пор в окисных пленках. Оказывается, что и новая гидроокись магния присутствует на поверхности магния именно

Таблица 4

Поверхностная структура и коррозия чистого магния

Условия приготовления	Структура поверхности	Степень коррозии
Естественный образец, обезжиренный эфиром в аппарате Сокслета	Гекс. Mg	Сильная
Образцы, нагревавшиеся полчаса при температуре 550, 300 и 100°	Кубич. MgO	»
Обработанные смесью водяного пара с воздухом при 100°	Новая $Mg(OH)_2$	Средняя
Обработанные чистым водяным паром при 100° .	То же	Слабая
То же, но после этого нагревавшиеся на воздухе при 100°	—	»
Образцы, обработанные в кипящей дистиллированной воде	» »	»
Обработанные в 20% водном растворе NaOH 1 и 10 мин. при 100°	» »	»
То же при 20°	Гекс. $Mg(OH)_2$	Средняя
Обработанные 20% раствором NaF 1 мин. и 10 мин. при 20°	Смеш.	»
То же при 100°	»	»

в тех случаях, когда поверхность магния подвержена наименьшей коррозии. К такому заключению привели наши непосредственные опыты, в которых параллельно электронографическим исследованиям гидроокисных пленок, возникающих на магнии и его сплаве и марганцем в различных жидких средах, производились также и испытания на атмосферную коррозию.

Пленки приготовлялись путем обработки магния и указанного его сплава обработкой образцов в указанных в табл. 4 условиях.

Степень коррозии приближенно определялась по величине покрытой окислами поверхности. Определения производились по несколько раз для каждого объекта, и в общем приводили приблизительно к одинаковым результатам. Поэтому можно сделать приближенные заключения, приведенные в табл. 4.

Эти данные для чистого магния показывают, что минимум коррозии соответствует такой обработке, которая дает на поверхности указанную выше новую гидроокись магния. Конечно, эти результаты представляют лишь первую попытку найти связь между структурой поверхности и ее коррозионной устойчивостью, но все же эту попытку нельзя признать безуспешной. Можно надеяться, что дальнейшие исследования позволят еще лучше использовать электронографический метод для объяснения явлений коррозии и пассивности металлов и сплавов.

Выводы

Показано, что естественная защитная окисная пленка на поверхности магния имеет структуру обыкновенной окиси — MgO. Под действием щелочных растворов окислителей при комнатной температуре на поверхности образуется обычная гексагональная структура гидроокиси магния. Обработка магния горячими растворами, кипящей водой и т. п. ведет к образованию на поверхности новой структуры также, повидимому, гидроокиси магния. Испытания магния на атмосферную коррозию показали, что наиболее пассивные образцы содержат на поверхности именно эту новую гидроокись неизвестной структуры.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
26. I. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Лашкарев, Диффракция электронов, ГТТИ, 1933.
2. G. I. Finch a. A. G. Quarrel, Proc. Roy. Soc., 141, 398, 1933.
3. Н. А. Шишаков, Журн. физ. химии, 26, 105, 1952.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Д. В. Сокольский и В. А. Друзь

Для дальнейшего развития современной теории катализа решающее значение приобретает возможность определения концентрации реагирующих веществ на поверхности катализатора в момент реакции.

Для реакций, протекающих в газовой фазе, ряд авторов предлагают вычислять адсорбционные коэффициенты на основании кинетических данных [1].

Для реакций гидрирования это определение может быть осуществлено в первом приближении путем измерения потенциала металлического катализатора в момент реакции.

Для массивных платиновых катализаторов разработан метод определения количества адсорбированного на поверхности водорода путем снятия так называемой «кривой заряжения» в растворе соответствующего электролита [2].

Нами разработан потенциометрический метод для определения концентрации реагирующих веществ в реакциях каталитического гидрирования на поверхности порошкообразных катализаторов. При разработке потенциометрического метода исследования необходимо было учитывать структурную неоднородность поверхности в том смысле, что активация водорода и углеводородов может происходить на разных активных центрах, различной структуры [3]. Кроме того, помимо поверхностно-адсорбированного водорода в реакциях гидрирования может принимать участие растворенный в металлах водород.

Сущность метода коротко заключается в следующем.

Если катализатор в растворе какого-либо электролита насытить водородом до обратимого водородного потенциала и ввести затем гидрируемое вещество, то за счет реакции произойдет смещение потенциала катализатора от потенциала обратимого водородного электрода до некоторого значения, определяемого протекающей на катализаторе реакцией.

Значение потенциала катализатора в ходе реакции будет обуславливаться, во-первых, количеством активированных молекул углеводорода, принимающих участие в реакции в данный момент времени; во-вторых, энергией адсорбционной связи водорода с поверхностью катализатора. На поверхности катализатора имеется водород различной степени активации и различной энергии связи с поверхностью, причем в зависимости от протекающей реакции с поверхности катализатора будет сниматься различное количество водорода. Поэтому смещение потенциала катализатора в ходе реакции может дать представление о количестве молекул гидрируемого вещества, принимающих участие в реакции в данный момент времени, и о концентрации водорода на поверхности катализатора в момент реакции. Определять при помощи смещения потенциала абсолютное количество адсорбированных молекул углеводорода в момент реакции не представляется пока возможным. В настоящее время еще недостаточно выяснено, в какой степени влияют на потенциал катализатора растворенный в металле водород и водород поверхностно-адсорбированный. Смещение равновесия $H_{2\,а.д.с.} \rightleftarrows 2H_{раств.}$ в ходе реакции несомненно должно сказываться на значении потенциала катализатора. Кроме того, адсорбция на поверхности катализатора молекул гидрируемого вещества может привести к некоторой перестройке двойного слоя и также вызвать изменение потенциала.

Однако, проводя сравнение смещения потенциала катализатора в ходе реакции для различных катализаторов с учетом скорости реакции на них, можно сделать заключение о степени покрытия катализатора водородом в момент реакции и, косвенным образом, о доле поверхности, занятой углеводородом в момент реакции.

Следует указать, что органические вещества, не вступающие в реакцию с водородом на поверхности катализатора (этиловый спирт и т. п.), как показали наши опыты, практически не смещают потенциала катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения потенциометрического исследования был использован сосуд («утка»), представленный на рис. 1. Его применение позволило наряду с кинетическими исследованиями следить за изменением потенциала катализатора в ходе реакции.

Утка сделана из молибденового стекла. Шлифы тщательно притерты, так что достигалась полная герметичность системы. В утку помещался катализатор и соответствующий электролит, служащий средой для проведения реакции. При заполнении капилляра *3* электролитом создается замкнутая цепь, через кюветку *6*, заполненную электролитом-растворителем, между контактной платиновой проволокой 2 и 0,1 *N* каломельным электродом сравнения *7*. Это дает возможность при помощи потенциометра следить за изменением потенциала катализатора в ходе реакции. Применяя контактную платиновую проволоку, удается следить за изменением потенциала порошкообразного катализатора, каким является скелетный никелевый катализатор.

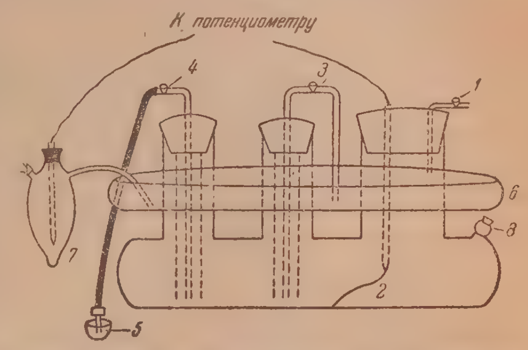


Рис. 1. Утка для гидрирования. *1* — трубка для подачи водорода, *2* — контактная Pt проволока, *3* — толстостенный капилляр, *4* — трубка для вывода водорода, *5* — водяной запор, *6* — кюветка, *7* — каломельный электрод, *8* — воронка для ввода веществ

Контактная проволока, доходящая до дна утки, при отсутствии перемешивания погружается в слой катализатора. При встряхивании утки образуется взвесь катализатора в растворителе, частички катализатора непрерывно ударяются о контактную проволоку, так что и в том и в другом случае имеется постоянный контакт между катализатором и контактной проволокой.

Можно привести ряд фактов, показывающих, что в наших опытах действительно измерялся потенциал катализатора, а не потенциал контактной проволоки. При отсутствии катализатора на одной проволоке обратимый водородный потенциал достигается только длительным, в течение нескольких часов, насыщением проволоки водородом. При введении гидрируемого вещества в этом случае реакция не идет совершенно, но э. д. с. понижается от 1080 до 620—630 mV, после чего устанавливается постоянное значение потенциала.

В присутствии катализатора насыщение до обратимого водородного потенциала происходит за 20—30 мин. Изменение потенциала в ходе реакции происходит параллельно изменению скорости реакции. Далее, для различных катализаторов наблюдаются различные изменения потенциала в ходе реакции, чего нельзя было бы получить, если бы при измерениях фиксировался потенциал контактной проволоки. Так для платиновой черни изменение э. д. с. составляет 40 mV (от 1080 до 1040 mV), для палладиевой черни 150 mV (от 1080 до 930 mV) и т. д.

Наконец, применяя контактную никелевую проволоку вместо платины, мы получили одинаковые изменения значения потенциала в ходе реакции. Внесенный в утку катализатор при взбалтывании насыщается водородом, причем его потенциал достигает потенциала обратимого водородного электрода. После этого в утку, в противотоке водорода, вводится через воронку *8* гидрируемое вещество, что вызывает смещение потенциала катализатора до некоторого постоянного значения. При установившемся значении потенциала, через 10—15 мин. после введения гидрируемого вещества, включается мотор болтушки, и через каждую минуту замеряется поглощенное количество водорода и изменение потенциала катализатора.

Водород применялся электролитический. Для очистки водород пропускался через хлоркальциевую трубку, нагретый паллаидированный асбест и насыщенный раствор плюмбита. Собирался водород в измерительную бюретку емкостью 100 мл над водой.

Средой для проведения реакции служил 0,1 N раствор NaOH, получаемый растворением чистой щелочи в дестиллированной воде.

В качестве катализатора использовался скелетный никелевый катализатор, получаемый выщелачиванием 20% раствором щелочи в течение 2 час., 2 г 50% сплава Ni — Al.

После выщелачивания катализатор дважды промывался дестиллированной водой и один раз рабочим 0,1 N раствором щелочи.

Объектами гидрирования были выбраны диметилацетиленилкарбинол

$$\begin{matrix} CH_3 & & OH \\ & \diagdown \diagup & \\ & C - C \equiv CH, & \\ & \diagup & \\ CH_3 & & \end{matrix}$$

дающий возможность исследовать переход тройной углерод-углеродной связи в двойную и одинарную, и цис- и транс-изомеры, малеиновой и фумаровой кислот, на примере которых можно было определить влияние структуры соединения на скорость реакции и потенциал гидрирования. Все опыты проведены при комнатной температуре, атмосферном давлении, при скорости перемешивания 500—600 односторонних качаний утки в минуту.

Гидрирование диметилацетиленилкарбинола

Диметилацетиленилкарбинол ($t^0_{кип} = 103-104°$ C, $d_4^{20} = 0,8632$) вводился в утку без растворителя при помощи пипетки по 0,4 мл. Полученные кривые гидрирования представлены на рис. 2, на примере опытов 87 и 88. Опыт 88 проведен на той же навеске катализатора с новой навеской карбинола без смены раствора в утке. На оси ординат слева отложена скорость реакции $\frac{\Delta v_0}{\Delta t}$, выраженная в см³ H_2/мин; на оси ординат справа отложено значение э.д.с. E в милливольтах относительно 0,1 N каломельного электрода. На оси абсцисс отложен суммарный объем поглощенного водорода $\sum \frac{v_0}{2}$.

Из рис. 2 видно, что постоянной скорости гидрирования тройной связи соответствует постоянное смещение значения э.д.с. на 120 mV от исходного значения 1080 mV при обратимом водородном потенциале до 960 mV в ходе реакции.

До тех пор пока концентрация гидрируемого вещества в реакционной смеси достаточна, чтобы поддерживать постоянную концентрацию активированных молекул углеводорода на поверхности катализатора, смещение э.д.с. остается постоянным. Это положение сохраняет свою силу и при гидрировании двойной связи, только двойная связь гидрируется при более высоком значении э. д. с. — 980 mV. По мере уменьшения концентрации гидрируемого вещества в реакционной смеси значение э. д. с. постепенно возрастает и достигает исходного значения 1080 mV соединения к концу реакции.

С точки зрения энергетики процесса, диметилацетиленилкарбинол, как более ненасыщенное соединение должен гидрироваться, в первую очередь и легче, чем образующийся в ходе реакции диметилвинилкарбинол, соединение с двойной связью:

$$\begin{matrix} CH_3 & & OH \\ & \diagdown \diagup & \\ & C - C \equiv CH & \\ & \diagup & \\ CH_3 & & \end{matrix} \xrightarrow[\text{кат.}]{H_2} \begin{matrix} CH_3 & & OH \\ & \diagdown \diagup & \\ & C - CH = CH_2. & \\ & \diagup & \\ CH_3 & & \end{matrix}$$

Однако на графике обращает на себя внимание тот факт, что тройная связь гидрируется с меньшей скоростью, но в то же время при более низком значении э.д.с., чем двойная связь.

Очевидно, тройная связь конкурирует на поверхности с водородом, активируясь на тех же или близких по строению активных центрах, что и водород. Водород будет сниматься с поверхности как за счет реакции, так и за счет десорбции соединением с тройной связью. Поэтому смещение потенциала катализатора при гидрировании тройной связи будет обуславливаться, во-первых, снятием водорода с поверхности за счет протекающей реакции и, во-вторых, вытеснением части водорода с поверхности

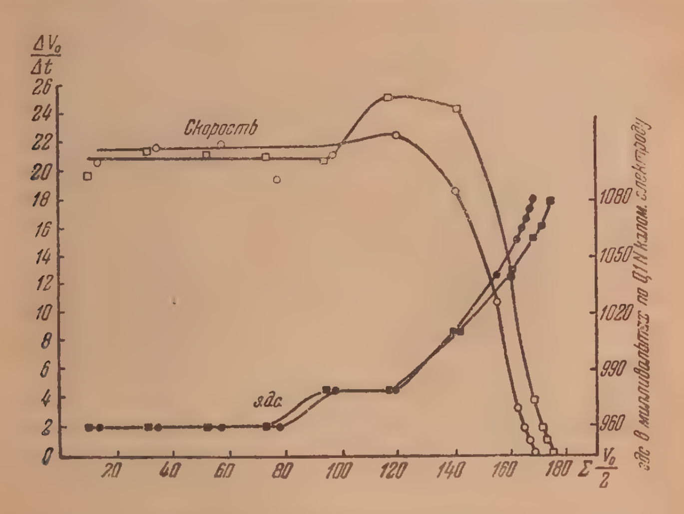


Рис. 2. Гидрирование диметилацетиленилкарбинола на скелетном никелевом катализаторе. Ni — из 2 г сплава; растворитель — 80 мл 0,1 N раствора NaOH, карбинола — 0,344 г; $t = 24°$. ○ — опыт 87; □ — опыт 88

за счет адсорбции соединения с тройной связью, конкурирующего с водородом. В то же время значение э.д.с. в 960 mV в ходе реакции показывает, что концентрация водорода на поверхности остается довольно значительной. Очевидно, энергия связи оставшегося водорода с поверхностью отличается от значения, при котором водород может сниматься с поверхности в данной реакции.

Судя по более высокому значению э.д.с., при гидрировании двойной связи (980 против 960 mV для тройной связи), в этом случае концентрация активного водорода на поверхности катализатора больше, но вместе с тем и скорость реакции выше. Следовательно, диметилвинилкарбинол слабее адсорбируется на поверхности и активируется на иных участках поверхности, не конкурируя с водородом.

Изменение значения э.д.с. в момент окончания гидрирования тройной связи и начала гидрирования двойной связи дает возможность улавливать этот переход даже при отсутствии излома на кривой скорости реакции. К примеру, на рис. 2 э.д.с. начинает изменяться при еще постоянной скорости реакции.

Контрольные опыты с анализом реакционной смеси на тройную связь полностью подтверждают возможность точно уловить момент исчезновения тройной связи. В контрольных опытах мы доводили реакцию до момента изменения э.д.с. и прекращали реакцию. Реакционная смесь сливалась из утки и обычным методом, при помощи аммиачного раствора серебра, анализировалась на тройную связь. Такой анализ показывал полное отсутствие тройной связи после изменения значения э. д. с.

Применяя потенциометрический метод исследования, можно точно фиксировать момент исчезновения тройной связи в процессе гидрирования

Гидрирование малеиновокислого и фумаровокислого натрия

Малеиновая и фумаровая кислоты (химически чистые) использовались в виде щелочных растворов, причем щелочи бралось такое количество, чтобы после полной нейтрализации малеиновой или фумаровой кислоты оставшаяся щелочность раствора соответствовала $0,1N$ раствору щелочи.

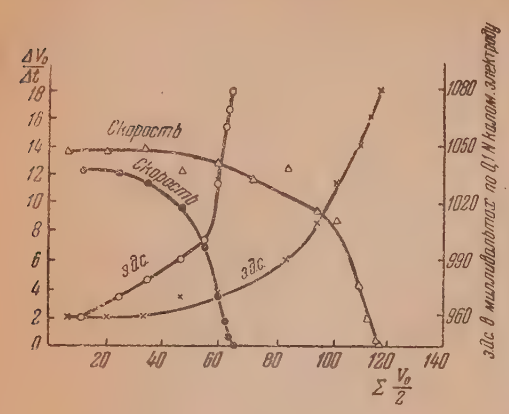


Рис. 3. Гидрирование 0,3625 г и 0,725 г малеиновокислого натрия на скелетном никеле в 0,1 N растворе NaOH. Ni — из 2 г сплава; $t = 18°$. ● — опыт 5 (0,3625 г); △ — опыт 6 (0,725 г)

Исследование влияния изменения количества гидрируемого вещества при постоянной навеске катализатора привело к результатам, представленным на рис. 3 и 4. Обозначения осей сохраняются прежние

Гидрирование малеиновокислого и фумаровокислого натрия проводилось в этом случае на двух отдельных навесках катализатора. После проведения опыта с меньшим количеством вещества на той же навеске катализатора проводился опыт с большим количеством вещества без смены растворителя в утке.

Из приведенных рисунков видно, что при навеске малеиновокислого и фумаровокислого натрия в 0,3625 г как кривые скорости реакции, определяемые расходом водорода, так и кривые э.д.с., определяющие количество водорода на поверхности катализатора, соответствуют протеканию реакции по дробному порядку.

Увеличение навески гидрируемого вещества до 0,725 г приводит, наряду с увеличением скорости реакции, к нулевому порядку реакции как по водороду, так и по гидрируемому веществу, что вызывает появление на кривой э.д.с. участка постоянного значения э.д.с.

Рис. 4. Гидрирование 0,3625 г и 0,725 г фумаровокислого натрия на скелетном никеле в 0,1 N растворе NaOH. Ni — из 2 г сплава; $t = 20°$. ○ — опыт 5 (0,3625 г); □ — опыт 6 (0,725 г)

Кривые последовательного гидрирования малеиновокислого и фумаровокислого натрия на одной и той же навеске катализатора представлены на рис. 5.

Как можно видеть, малеиновокислый натрий, цис-соединение, гидрируется не только с большей скоростью, на что неоднократно указывалось предыдущими исследованиями [4], но и при более низком значении э.д.с. (960 mV), чем фумаровокислый натрий (970 mV)

Гидрирующийся с большей скоростью малеиновокислый натрий снимает с поверхности в ходе реакции больше водорода, поэтому значение э.д.с. в этом случае ниже, чем при гидрировании фумаровокислого натрия. Можно было ожидать, что изменение значения э.д.с. в ходе реакции даст

возможность установить последовательность гидрирования этих соединений в их смеси.

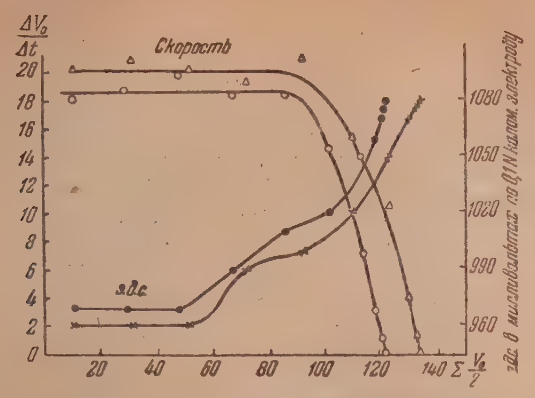


Рис. 5. Гидрирование малеиновокислого натрия (0,725 г) и фумаровокислого натрия (0,725 г) на скелетном никеле в растворе NaOH. Ni — из 2 г сплава; растворитель — 80 мл 0,1 N раствора NaOH; $t = 24°$. ○ — малеиновокислый Na; △ — фумаровокислый натрий

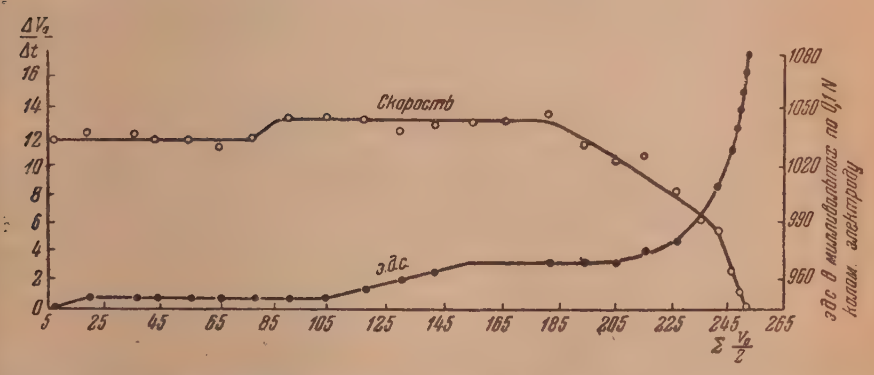


Рис. 6. Гидрирование смеси малеиновокислого натрия (0,725 г) и фумаровокислого натрия (0,725 г) на скелетном никеле. Ni — из 2 г сплава; растворитель — 80 мл 0,1 N раствора NaOH; $t = 18{,}5°$. Опыт 9

Однако при гидрировании эквимолекулярной смеси малеиновокислого и фумаровокислого натрия, несмотря на то, что они гидрируются при разных значениях э.д.с. и с разной скоростью, не удалось установить последовательности их гидрирования в смеси, что можно видеть из рис. 6. Можно только предположить, что их гидрирование происходит одновременно, причем один из них гидрируется с большей скоростью.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый, потенциометрический метод исследования порошкообразных катализаторов гидрогенизации.

2. Установлено, что при помощи потенциометрического метода можно судить о концентрации водорода на поверхности катализатора в ходе реакции и, косвенно, о степени адсорбции непредельного углеводорода.

3. Гидрирование тройной и двойной углерод-углеродных связей происходит при различных значениях э.д.с., благодаря чему переход тройной связи в двойную легко фиксируется по изменению потенциала.

Гидрирование малеиновокислого и фумаровокислого натрия происходит при разных значениях э.д.с.

Казахский государственный университет
Алма-Ата

Поступила
29. I. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Антипина, А. В. Фрост, Усп. химии, 19, 342, 1950.
2. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 773, 1935.
3. Д. В. Сокольский, Проблемы кинетики и катализа, 6, 157, 1949; Вестник АН Каз. ССР, № 11 (80), 47, 1951; Д. В. Сокольский и В. А. Друзь, ДАН, 73, 949, 1950; Д. В. Сокольский и В. П. Шмонина, ДАН, 78, 721, 1951, Д. В. Сокольский, ДАН, 79, 823, 1951.
4. М. С. Платонов, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, 61, 1055, 1929.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СУЛЬФИДОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

II. СИСТЕМЫ $Cu_2S - Ni_3S_2$ И $Cu_2S - FeS$

И. Т. Срывалин и О. А. Есин

Задачей данной работы являлось дальнейшее экспериментальное подтверждение электрохимического характера взаимодействия жидких сульфидов с расплавленными силикатами. В качестве объектов были избраны двойные сплавы сульфидов меди и никеля, а также меди и железа, лежащие в основе технических штейнов. Кроме того, имелось в виду проверить и пополнить данные по отклонению этих расплавов от идеальных растворов, найденные неэлектрохимическим путем.

Исходные материалы имели следующий состав: сульфид меди — 79% Cu и 20% S, сульфид железа — 64% Fe и 35% S. Что касается сплава никеля с серой, то он был близок к эвтектическому для Ni и Ni_3S_2. Электролитом, как и ранее, было расплавленное стекло, содержащее добавку Na_2S. Токоотводами служили графитовые стержни. В остальном аппаратура и методика оставались теми же, что и в предыдущей работе [1].

Система $Cu_2S - Ni_3S_2 - Ni$

В табл. 1 приведены результаты измерений электродвижущих сил при температуре 1180° С. За электрод сравнения была взята расплавленная Cu_2S. Содержание серы в остальных сплавах несколько меньше, чем это требуется по стехиометрическим соотношениям для суммы Cu_2S и Ni_3S_2. В связи с этим в состав сплава приходится ввести, кроме Cu_2S и Ni_3S_2, еще и металлический никель.

Таблица 1

Зависимость электродвижущей силы и других свойств от состава расплава $Cu_2S - Ni_3S_2$ при 1180° С

Состав расплава				E, mV измер.	a_S эксп.	γ_S эксп.	a_S эксп. / a_S выч.	$-\Delta F$ кал на грамм-атом серы
Мольные %			N_S атомн. доля серы					
Cu_2S	Ni_3S_2	Ni						
100	—	—	0,330	0	0,33	1,0	1,00	0
90,0	6,8	4,0	0,335	70	0,98	2,9	1,20	3230
83,0	15,4	1,6	0,342	104	1,77	5,2	1,07	4800
68,0	27,0	5,0	0,348	148	3,63	10,5	1,38	6830
53,0	42,0	5,0	0,353	159	4,25	12,0	1,07	7390
36,0	56,0	8,0	0,358	175	5,60	15,6	1,08	8080
30,7	63,0	6,3	0,365	184	6,60	18,6	1,15	8490
11,5	78,5	10,0	0,371	188	7,25	19,5	1,04	8670
—	88	12,0	0,380	197	7,80	20,5	1,00	9090
—	100	—	0,400	—	8,90	22,5	1,00	—
(экстраполяция)					(экстраполяция по ур-нию (4))	(экстраполяция)		

Как видно из табл. 1 и рис. 1, электродвижущие силы плавно меняются с составом, что находится в соответствии с диаграммой плавкости. В системе $Cu_2S - Ni_3S_2$, в противоположность $Cu_2S - Cu$, расслаивание жидкости не имеет места.

Так как атомная доля серы (N_S) для чистых Cu_2S и Ni_3S_2 отличается незначительно (от 0,33 до 0,40, а в нашем случае до 0,38), то наблюдаемая разность потенциалов (до 0,197 V при 1180° C) вызвана главным образом большим различием энергий взаимодействия Cu и Ni с S.

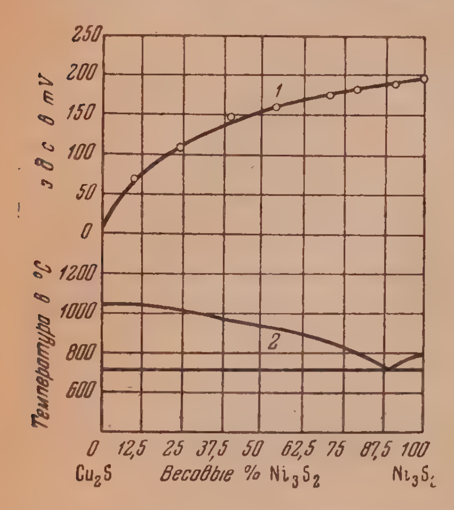


Рис. 1. *1* — сопоставление зависимости э.д.с. для расплавов $Cu_2S - Ni_3S_2$ от состава при температуре 1180° C (*1*) и *2* — диаграммы плавкости $Cu_2S - Ni_3S_2$

Для сравнения наших данных с результатами измерений других авторов вычислим электродвижущую силу ячейки из упругостей диссоциации чистых сульфидов по формуле:

$$E = 10^{-4}\, T \lg \left(\frac{P_{S_2/Ni_3S_2}}{P_{S_2/Cu_2S}} \right)^{1/2}. \qquad (1)$$

Интерполируя данные А. Н. Вольского [2], находим для 1180° C, что

$$\lg P_{S_2/Ni_3S_2} = -2{,}9,$$

а

$$\lg P_{S_2/Cu_2S} = -5{,}4,$$

откуда $E = 184$ mV, т. е. не слишком расходится с полученной нами величиной 197 mV.

Насколько сильно замена атомов меди на атомы никеля сказывается на уменьшении прочности связи серы с расплавом, видно из сильного увеличения активности серы. Последняя рассчитывалась при помощи уравнения

$$E = 10^{-4}\, T \lg \frac{a_S}{a_S^0}. \qquad (2)$$

причем активность серы в чистом Cu_2S условно принималась равной ее атомной доле, т. е. $a_S^0 = 0{,}330$.

Резкое отклонение расплавов Ni — Cu — S от идеальных растворов может быть проиллюстрировано также 20-кратным возрастанием коэффициента активности серы при переходе от чистой Cu_2S к сплаву, наиболее богатому никелем. О том же говорит изменение свободной энергии (ΔF) при переходе грамматома серы из расплава любого состава к чистой Cu_2S, вычисленное из соотношения:

$$\Delta F = -\overline{F}^0_{S/Cu_2S} + \overline{F}_S = 2EF. \qquad (3)$$

Из табл. 1 следует, что парциальная свободная энергия грамматома серы ($\overline{F}_S$) непрерывно повышается с увеличением содержания никеля в расплаве.

Хотя взаимодействие атомов Cu и Ni с S не эквивалентно друг другу, однако распределение их вокруг атома серы может не слишком отклоняться от равномерного. В последнем случае число атомов Cu и Ni, ближайших к атому S, должно быть прямо пропорционально мольным долям

сульфидов, а активность серы должна складываться из активностей чистых сульфидов по правилу смешения, т. е.

$$a_S = N_{Cu_2S} \cdot a^0_{S/Cu_2S} + N_{Ni_3S_2} \cdot a^0_{S/Ni_3S_2} \qquad (4)$$

Отклонения от такого аддитивного изменения a_S с составом будут характеризовать неравномерность в распределении атомов металла вокруг атома серы. Как видно из табл. 1, отношение a_S, найденных экспериментально, к a_S, вычисленных из уравнения

$$a_S = 0{,}33 N_{Cu_2S} + 8{,}9 N_{Ni_3S_2},$$

в большинстве случаев не слишком отличается от единицы. Все отклонения имеют при этом положительный характер.

Кроме вышеприведенных, ряд измерений электродвижущих сил был проведен при 950° С. Так как при этой температуре Cu_2S твердая, то за электрод сравнения был принят сплав, наиболее близкий к Ni_3S_2. Как и ранее, изучались лишь жидкие сплавы, что ограничило диапазон изменения сплавов. Полученные результаты помещены в табл. 2. В основном они подтверждают вышесказанное.

Таблица 2

Зависимость электродвижущей силы от состава расплава Ni_3S_2 — Cu_2S при 950° С

N_S	E, mV		a_S	γ_S	$\Delta F'$ кал $= \overline{F}^0_{S/Ni_3S_2} - \overline{F}_S$
	измеренная	вычисленная из ур-ния (5)			
0,338	60	7,1	12,3	0,38	2770
0,341	51	6,6	14,4	0,43	2410
0,344	48	4,8	15,2	0,45	2210
0,352	34	3,6	20,0	0,57	1570
0,366	24	2,4	24,0	0,66	1110
0,370	16	1,2	28,2	0,76	740
0,380	0	0	38,0	1	0

Электродвижущие силы плавно изменяются с составом расплава. Они во много раз превосходят таковые, вычисленные в предположении применимости законов идеальных растворов, т. е. из уравнения:

$$E = 10^{-4}\, T \lg \frac{N^0_S}{N_S}. \qquad (5)$$

Активность серы, γ_S и $\overline{F}_S$ возрастают с увеличением содержания никеля в расплаве. По найденным значениям электродвижущих сил при помощи соотношения

$$E = 10^{-4}\, T \lg \left(\frac{P^0_{S_2}}{P_{S_2}}\right)^{1/2} \qquad (6)$$

были вычислены равновесные давления серы над расплавами. При этом для Ni_3S_2 при 950° С принималось [2], что $\lg P^0_{S_2} = -4{,}9$.

Рассчитанные таким образом величины P_{S_2} сопоставлены в табл. 3 с найденными Вольским [2] по данным химического равновесия.

Таблица 3

Сопоставление значений P_{S_2} для расплавов $Cu-Ni-S_2$ определенных двумя различными методами

Наши данные для 950° С					Данные А. Н. Вольского для 907° С			
Состав расплава в весовых %			E, mV	$-\lg P_{S_2}$	Состав в весовых %			$-\lg P_{S_2}$
Ni	Cu	S			Ni	Cu	S	
73,3	—	26,7	0	4,9	70,3	—	29,7	4,28
66,5	8,5	24,0	16	5,16	66,17	5,3	28,53	4,43
58,0	18,2	23,8	24	5,29	55,15	17,7	27,13	4,45
54,1	24,8	23,1	34	5,46	48,56	25	26,44	4,52
48,2	30,2	22,4	48	5,70	41,43	33	25,57	4,76
38,0	39,5	21,8	51	5,75	38,42	38,5	25,07	4,82
30,4	49,0	21,4	60	5,89	24,68	52,0	23,32	5,03

Как видно из табл. 3, величины P_{S_2}, полученные А. Н. Вольским, значительно превосходят вычисленные по электродвижущим силам. Основной причиной расхождения является то обстоятельство, что наши сплавы имеют при близких содержаниях Ni и Cu меньшую концентрацию серы, чем примененные А. В. Вольским; напротив, при близких содержаниях серы наши сплавы имеют больший процент меди. Если учесть сказанное, то совпадение результатов, полученных обоими методами, нужно признать достаточным.

Система Cu_2S-FeS

Как и в предыдущем случае, электродом сравнения служила расплавленная Cu_2S, а измерения электродвижущих сил проводились при 1180° С. Некоторые из полученных результатов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Зависимость электродвижущей силы и других свойств от состава расплава Cu_2S-FeS при 1180° С

Состав расплава			E, mV измер.	a_S эксп.	γ_S эксп.	a_S эксп. / a_S выч.	$\Delta F=\overline{F}_S-\overline{F}^\circ_{S/Cu_2S}$ кал/г.-ат.
Мольные %		Атомная доля серы N_S					
Cu_2S	FeS						
100	0	0,333	0	0,33	1,0	1,0	0
85	15	0,357	57	0,80	2,24	0,74	2690
69	31	0,385	88	1,35	3,50	0,72	4060
56	44	0,406	108	1,67	4,20	0,67	4980
45	55	0,425	119	2,20	5,20	0,74	5490
36	64	0,440	137	3,00	6,80	0,86	6320
27	73	0,455	145	3,33	7,20	0,85	6690
20	80	0,466	154	3,80	8,10	—	7160
12	88	0,480	158	4,05	8,40	0,88	7350
6	94	0,490	169	4,90	10,0	0,82	7790
0	100	0,500	174	5,30	10,6	1,0	8020

Из рис. 2 и табл. 4 видно, что электродвижущая сила в соответствии с диаграммой состояния системы Cu_2S-FeS плавно изменяется с составом расплава. Разность потенциалов для чистых Cu_2S и FeS составляет

0,174 V, т. е. несколько меньше, чем для Cu_2S и Ni_3S_2 (0,197 V). Это указывает, что при данных условиях связь железа с серой более прочна, чем с никелем.

Активности серы, вычисленная, как и ранее, по уравнению (2), возрастает с увеличением концентрации железа быстрее, чем атомная доля серы.

Отклонения расплавов Cu_2S — FeS от идеальных растворов весьма значительны. Так, коэффициент активности серы, принятый равным единице в чистой Cu_2S, растет с концентрацией FeS и достигает 10,6 для чистого FeS.

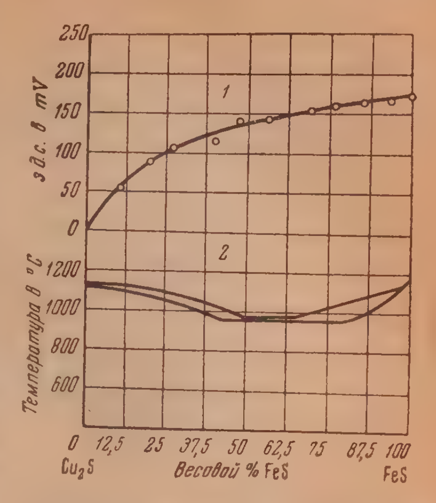


Рис. 2. *1* — зависимость э.д.с. для расплавов Cu_2S—FeS от состава при 1180° С (*1*) в сопоставлении с *2* — диаграммой плавкости Cu_2S — FeS

Однако отклонения от идеальных растворов здесь меньше, чем в системе $Cu_2S — Ni_3S_2$. Это вызвано, главным образом, тем, что связь серы с железом ближе по величине к таковой с медью, чем связь S с Ni. О том же говорят и большие значения ΔF, а следовательно, и парциальных свободных энергий грамматома S в расплавах $Cu_2S — Ni_3S_2$, по сравнению с Cu_2S — FeS.

Сопоставление a_S, найденных экспериментально, с a_S, вычисленными по правилу аддитивности, т. е. из уравнения:

$$a_S = a^\circ_{S/Cu_2S} \cdot N_{Cu_2S} + a^\circ_{S/FeS} N_{FeS},$$

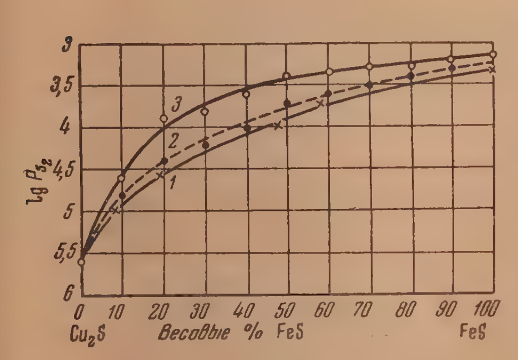


Рис. 3. Сравнение упругостей паров серы над расплавами Cu_2S — FeS при температуре 1150° С. *1* — результаты Вольского; *2* — вычисленные по данным авторов; *3* — рассчитанные по правилу смешения

указывает, так же как и в случае $Cu_2S — Ni_3S_2$, на заметные расхождения этих величин, достигающие 30%. Однако, в противоположность системе $Cu_2S — Ni_3S_2$, здесь имеют место отрицательные отклонения.

Для сравнения наших данных с измерениями Вольского [2], из электродвижущих сил были вычислены по уравнению (6) значения P_{S_2}. При этом было принято, что $\lg P_{S_2/Cu_2S} = -5,4$ при 1180° С.

Значения P_{S_2}, найденные обоими методами, не слишком отличаются друг от друга. Рис. 3 показывает, кроме того, что данные, полученные методом электродвижущих сил, лежат между значениями, вычисленными по правилу смешения и найденными А. Н. Вольским.

Выводы

1. Измерены электродвижущие силы при 1180° С в системах, составленных из расплавов $Cu_2S — Ni_3S_2$ или Cu_2S — FeS, служивших электродами, и жидкого стекла с добавкой Na_2S в качестве электролита.

2. Показано, что электродвижущие силы закономерно изменяются с составом расплавов в согласии с диаграммами плавкости систем. Найденные результаты согласуются с данными по равновесным давлениям серы над расплавами и подтверждают электрохимическую природу взаимодействия жидкого штейна со шлаками.

3. Констатировано, что расплавы $Cu_2S - Ni_3S_2$ и $Cu_2S - FeS$ не подчиняются законам идеальных растворов. Более того, установлено, что активность серы отклоняется от вычисленной по правилу смешения, причем в расплавах $Cu_2S - Ni_3S_2$ в положительную, а в системе $Cu_2S - FeS$ в отрицательную стороны.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
29. I. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Есин и И. Т. Срывалин, Журн. физ. химии, **25**, 1503, 1951.
2. А. Н. Вольский, Основы теории металлургических плавок, Металлургиздат, 1943.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ НИТРО- И АЗОСОЕДИНЕНИЙ С АМИДОМ КАЛИЯ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

А. И. Шатенштейн и Е. А. Израилевич

Известно, что ароматические полинитросоединения образуют многочисленные окрашенные комплексы (молекулярные оединения) с органическими и неорганическими основаниями. В частности, интенсивная окраска растворов полинитросоединений в жидком аммиаке безусловно обязана образованию подобных комплексов и обусловлена основной природой аммиака.

По вопросу о механизме образования этих комплексов в литературе высказывались различные точки зрения [1, 2]. Так, например, изучая электролиз *m*-динитробензола в жидком аммиаке, Филд, Гарнер и Смит[3] предположили, что окрашенный анион комплекса получается вследствие перехода электрона основания (аммиака) к нитросоединению, так как они не наблюдали выделения газов при электролизе раствора и констатировали отсутствие реакции восстановления динитросоединения.

Реакцию образования комплекса названные авторы записывали следующим образом

$$m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 + 2NH_3 \rightarrow m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2' + 2NH_3^{\cdot}. \qquad (1)$$

Указанная работа носит качественный характер и выполнена не очень тщательно.

Ранее нами [1] было показано, что введение ионов $NH_4^{\cdot}$ в аммиачный раствор *m*-динитробензола и других ароматических нитросоединений снижает концентрацию комплекса. Напротив, она повышается при добавлении ионов NH_2'. Естественно было предположить, что при растворении в жидком аммиаке динитробензола к нему присоединяется ион NH_2', присутствующий в растворе вследствие собственной ионизации аммиака $2NH_3 = NH_4^{\cdot} + NH_2'$. Реакцию комплексообразования можно выразить уравнением:

$$m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 + 2NH_3 \rightleftarrows m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2NH_2' + NH_4^{\cdot}. \qquad (2)$$

Тогда становятся совершенно понятными эффекты, вызываемые введением в раствор динитросоединения аммонийной соли и амида калия.

Однако такой трактовке противоречили результаты опытов Филда, Гарнера и Смита. Противоречие отпало после появления работы [4] по электролизу раствора *m*-динитробензола в жидком аммиаке. В противоположность Филду, Гарнеру и Смиту в этой работе было доказано, что на аноде выделяется почти теоретическое количество азота, водород же, выделяющийся на катоде, в значительной мере расходуется на восстановление нитросоединения. Наличие примеси амина после электролиза доказывается качественной реакцией.

Новые опыты вполне согласуются со схемой реакции (2), предусматривающей присоединение иона NH_2' к нитросоединению и существование в растворе наряду с комплексным анионом стехиометрического количества ионов $NH_4^{\cdot}$.

Напомним, что взгляд, по которому образование окрашенного комплекса вызвано присоединением основания к углероду ароматического кольца, в литературе высказывался, начиная с 1902 г., и может быть обоснован убедительными опытами. Так, при действии метилата калия на тринитрофенетол или этилата калия на тринитроанизол получается одно и то же вещество, строение которого можно изобразить формулой [5]

$$\left[\begin{matrix} CH_3O \\ C_2H_5O \end{matrix} \right\rangle \text{C}_6H_2(NO_2)_2{=}NO_2\Big]' K^{\cdot}$$

и при разложении которого кислотой образуется смесь тринитроанизола и тринитрофенетола.

В пользу такого механизма говорят и следующие факты.

Ион CN', обладающий заметно выраженными свойствами основания, реагирует с тринитробензолом, причем группа CN присоединяется к бензольному кольцу [6].

При действии основания дифениламида калия $(C_6H_5)_2NK$ на раствор нитробензола в жидком аммиаке группа $(C_6H_5)_2N$ вводится в кольцо в пара-положение к нитрогруппе [7]. Возможно, что первой стадией указанных реакций является присоединение ионов CN' и $(C_6H_5)_2N'$ к атому углерода кольца.

Отметим, что окрашенные комплексы с основаниями получаются также, если часть или даже все нитрогруппы полинитросоединений заместить на группы CN или COCl, т. е. на группы, которые так же, как нитрогруппа, обладают сродством к электрону и понижают электронную плотность у орто- и пара-атомов углерода, что облегчает присоединение к ним отрицательно заряженного иона — основания [8].

Поскольку с основаниями дают комплексы не только ароматические нитросоединения, но и ароматические соединения с другими заместителями сходной природы, то предположение некоторых авторов о том, что комплекс получается вследствие присоединения основания к нитрогруппе, менее вероятно, чем взгляд об образовании комплекса путем присоединения основания к углероду ароматического кольца.

Мы предполагаем, что таков же механизм образования окрашенных комплексов азокси- и азосоединений с основанием в жидком аммиаке, описанных в этой статье.

Помимо только что описанного механизма реакции комплексообразования, в литературе дискутируется и не исключен механизм, по которому образование комплекса полинитросоединений с основаниями вызвано ионизацией водорода из ароматического кольца. В пользу этого механизма можно привести следующие факты.

Подвижность атомов водорода в тринитробензоле подтверждается опытами по их обмену на дейтерий при действии на сим-тринитробензол дейтероалкоголя в присутствии щелочи [9].

В жидком дейтероаммиаке при комнатной температуре с заметной скоростью обменивается уже водород мета-динитробензола [10].

В нашей лаборатории была выполнена серия работ [11—14], посвященных измерению спектров поглощения растворов нитро- и полинитрофенолятов в жидком аммиаке, безводном гидразине, подщелоченном ацетоне и спектров растворов изомеров нитронафтолята в жидком аммиаке. В этих работах проводилась мысль о том, что изменения (сдвиг или расщепление длинноволновой полосы), наблюдаемые в спектрах растворов названных веществ в растворителях, являющихся сильными основаниями, по сравнению со спектрами тех же веществ в разбавленной водной щелочи, вызваны комплексообразованием того же типа, о котором шла речь выше.

Если полагать, что изменения в спектрах аммиачных растворов обусловлены присоединением иона NH_2' к углероду бензольного кольца или ионизацией водорода кольца, то эти изменения должны проявиться еще сильнее, если в аммиак дополнительно ввести ионы NH_2', например добавить амид калия. Напротив, введение ионов $NH_4^{\cdot}$ должно было бы сблизить спектр аммиачного раствора вещества со спектром в таком растворителе, в котором комплекс не образуется (например, в воде или в спирте).

В этой работе измерены спектры поглощения аммиачных растворов 2,4-динитрофенола и пикриновой кислоты в присутствии амида калия и 2,4-динитроанилина в присутствии хлористого аммония.

Результаты измерений подтвердили существование ожидаемых эффектов и, следовательно, с одной стороны, свидетельствуют в пользу предложенного объяснения изменений в спектрах поглощения нитро- и полинитрофенолятов комплексообразованием, с другой же стороны, согласуются с высказанным выше представлением о механизме реакции комплексообразования.

Как уже отмечалось, вопрос о механизме комплексообразования ароматических соединений с основаниями может быть поставлен еще шире, если принять во внимание опыты с растворами азосоединений в аммиачной щелочи.

Спектры таких растворов были впервые ориентировочно измерены нами [15]. До сих пор химики имели дело с азосоединениями только в виде электронейтральных молекул или в виде катионов. Мы показали, что при действии амида калия на растворенное в жидком аммиаке азосоединение последнее переходит в форму аниона. Если речь идет об аминоазосоединении, то наиболее вероятным является отщепление протона аминогруппы с образованием аниона $C_6H_5N = NC_6H_4NH'$. Но такая реакция невозможна, когда атомы водорода в аминогруппе замещены на метильные группы или же когда в молекуле азосоединения аминогруппа вообще отсутствует. Тем не менее амид калия изменяет цвет раствора диметиламиноазобензола и азобензола в жидком аммиаке. Мы предполагаем, что причиной этого является образование комплексных анионов, которым можно приписать такое строение *:

$$\left[C_6H_5-\bar{N}-N=C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right]' \qquad \left[C_6H_5-\bar{N}-N=C_6H_5NH_2\right]'$$

* Не исключено также образование анионов за счет ионизации водорода ароматического кольца.

Ауксохромное действие амино- и диметиламиногруппы почти одинаково, и поэтому спектры поглощения спиртовых растворов аминоазобензола и диметиламиноазобензола очень сходны и отличаются от спектра азобензола.

Спектры щелочных растворов диметиламиноазобензола и азобензола сходны и отличаются от спектра аминоазобензола. Мы ожидали этих различий, предполагая различный механизм реакции с основанием двух групп названных веществ. Однако сейчас еще имеется слишком мало наблюдений для обобщения этих фактов.

Если допустить, что нитро- и азосоединения реагируют с основаниями по одинаковому механизму, то аналогичным образом должны реагировать и азоксисоединения, т. е. при действии амида калия надо ожидать изменения спектра, вызванного образованием комплексного аниона

$$\left[C_6H_5-\overset{O^-}{\overset{|}{N}}-N=C_6H_4NH_2\right]'.$$

Как показали наши измерения, спектр раствора азоксибензола в жидком аммиаке, действительно, резко изменяется при добавлении амида калия, причем спектр щелочного раствора сходен со спектром щелочного раствора азобензола.

Для измерения спектров поглощения растворов в жидком аммиаке под давлением необходима особая методика. Дополнительное усложнение эксперимента вызвано высокой чувствительностью щелочных растворов в жидком аммиаке к следам влаги и воздуху. Мы стремились к упрощению методики [15], что удалось осуществить, применив описанные ниже кварцевые кюветы.

Кварцевые кюветы обладают рядом преимуществ по сравнению с металлическими кюветами: они легко отмываются после измерений, выдерживают резкие изменения температуры, что позволяет их нагревать в муфельной печи для удаления влаги и погружать в охладительную смесь (~—80°) при конденсации аммиака. Если нанести деления на отводной трубке, к которой припаяна кювета, и прокалибровать, то можно приготовлять раствор известной концентрации непосредственно в кювете, минуя необходимость пользоваться для этой цели пикнометром. Прозрачность кюветы позволяет наблюдать за растворением вещества и следить за изменениями окраски, что исключено при пользовании металлическими кюветами.

Методика измерений

Изготовление кварцевых кювет. Мы пользовались кюветами с плоскопараллельными окошками, расстояние между которыми составляло 1 мм и выше.

Кюветы с толщиной слоя от 1 до 4 мм изготовляют следующим образом (рис. 1, *А*). Кварцевую трубку диаметром 15 мм оттягивают посредине так, чтобы образовался участок длиной 2—5 мм, внутренний диаметр которого равен внешнему диаметру плоскопараллельного окошка. В это сужение впаивают последовательно и строго параллельно друг другу на требуемом расстоянии два кварцевых окошка *, хорошо пропаивая тонким кислородным пламенем место соединения с трубкой и следя за тем, чтобы пламя не касалось окошка (во избежание его помутнения). Затем, пользуясь шлифовальным станком, прорезают круглым вращающимся абразивным диском два отверстия (друг против друга) в трубке между окошками. Приготовленную заготовку вставляют в кварцевый тройник (рис. 1, *Б*) и с двух сторон спаивают с последним. Далее, пользуясь шлифовальным станком, удаляют части трубки, выступающие за окошками (рис. 1, *В*).

---

* Пластинка, из которой вырезают круглые окошки, должна быть отшлифована плоскопараллельно. При отсутствии кварцевой пластины, окошки можно изготовить, расплавляя конец прозрачной кварцевой трубки и поджимая кварц керамиковой пластинкой. Это делают до тех пор, пока диаметр сплавленного кварца не достигнет 12—15 мм, а толщина 3—4 мм. Затем отрезают заготовку окошка, отшлифовывают и полируют его.

Кювету с толщиной слоя больше 4 мм изготовляют следующим образом: сначала спаивают кварцевый тройник, внутренний диаметр широкой части которого равен диаметру окошка, диаметр тонкой трубки равен 4 мм, а длина 6 см. По сторонам этой

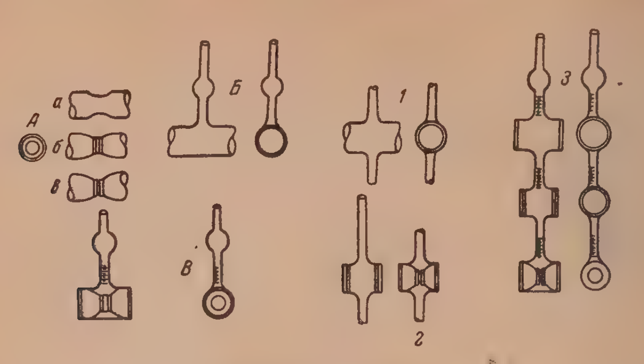


Рис. 1. Схема изготовления кюветы

трубки впаивают окошки параллельно друг другу и сошлифовывают выступающую часть трубки.

Для ускорения измерения спектра поглощения целесообразно спаивать вместе несколько кювет с разной толщиной слоя, которые одновременно заполняются одним и тем же растворм. Шарик, выдутый в верхней части отводной трубки, облегчает перемешивание раствора (рис. 1).

Приготовление раствора амида калия. Расплавленный в атмосфере азота металлический калий насасывали в предварительно взвешенную тонкостенную стеклянную ампулку, раздутую из капилляра [16]. После повторного взвешивания ампулку вместе с кусочком стали, предназначенным для разбивания ампулки, помещали в ампулку, изготовленную из нержавеющей стали, которую далее ввинчивали в стандартный вентиль из нержавеющей стали [17]. Из ампулы откачивали воздух и, сильно встряхивая ее, разбивали стеклянную ампулку. После этого в стальную ампулу перегоняли чистый сухой аммиак, зная вес которого, вычисляли концентрацию амида калия, образующегося при реакции калия с аммиаком.

Рис. 2. Прибор для проведения опыта

Приготовление раствора для измерений. Навеску исследуемого вещества растворяли в определенном объеме абсолютного спирта и отбирали микропипеткой 0,1 мл этого раствора, который вводили в кювету. Спирт испаряли в вакуум-эксикаторе вначале при комнатной температуре, а затем при 40°. После этого стальную муфту с кюветой, закрепленной в ней при помощи сплава Вуда, ввинчивали в прибор, собранный из металлических деталей [17], схематически изображенный на рис. 2. Герметизация свинчиваемых деталей достигалась при помощи серебряных прокладок.

При раскрытых вентилях *1*, *3* и *4* систему эвакуировали, закрывали вентиль *4* и открывали вентиль *5*. При этом пары сухого аммиака, находящегося в ампуле *Б*, заполняли прибор, герметичность которого проверяли влажной лакмусовой бумажкой. Затем систему вновь эвакуировали и заполняли парообразным аммиаком. Это повторяли еще раз, удаляя таким образом влагу и воздух.

Закрыв вентиль *3*, при открытом вентиле *1* осторожно открывали вентиль *2* и в кювету приливали раствор амида калия, хранящегося в ампуле *А*. При этом кювету слегка охлаждали. После заполнения кюветы закрывали вентили *2* и *1*.

Чтобы перемешать содержимое кюветы после ее заполнения, верхнюю часть кюветы охлаждали ваткой, смоченной в смеси твердой углекислоты со спиртом, а нижнюю часть кюветы помещали в воду, имевшую температуру 20—25°.

Затем из системы вывинчивали вентиль *1*, в котором находится кювета, и последнюю выдерживали в термостате при 20°. Замеряли положение мениска раствора в отводной трубке кюветы и по предварительной калибровке устанавливали объем и концентрацию раствора.

Измерение спектров. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области измеряли при помощи спектрографа с кварцевой оптикой. Спектры поглощения в видимой области измеряли фотографическим методом при помощи того же спектрографа, но с диффракционной решеткой и визуально спектрофотометром. На пластинке фотографировали параллельно спектр раствора и спектры растворителя (в частности, раствор амида калия), ослабленные вращающимся сектором с известными раскрытиями [18]. Места равного почернения определяли при помощи визуального фотометра. Описанная выше методика обеспечивает достаточно точные измерения спектров поглощения растворов в жидком аммиаке или в других сжиженных газах.

Раствор амида калия в жидком аммиаке поглощает свет в области 395—415 mμ [19]. Это обстоятельство затрудняет измерение спектров поглощения веществ, растворенных в аммиаке, содержащем амид калия. Чтобы по возможности элиминировать указанное затруднение, приходится проводить измерения в кюветах с минимальной толщиной слоя и при более высоких концентрациях исследуемого вещества.

Дополнительное затруднение возникает в связи с тем, что концентрация амида в присутствии испытуемого вещества, вследствие реакции с последним, не вполне соответствует концентрации амида в жидком аммиаке, заполняющем кювету, через которую проходит свет, ослабленный вращающимся сектором.

Как указывалось выше, щелочные растворы очень чувствительны к присутствию влаги и воздуха. Это обстоятельство иногда сказывается на воспроизводимости результатов измерений.

Особенно сложны измерения со щелочными растворами тех веществ, которые, как мы предполагаем, реагируют с основаниями по апротонному механизму. Имеет значение концентрация амида. Образующиеся комплексы нередко неустойчивы. Поэтому даже при тщательной работе имеет место разброс точек на кривых.

Препараты

Препараты веществ, примененных в этой работе, очищены перекристаллизацией и имели температуру плавления, указанную в скобках: 2,4-динитрофенол (114°), пикриновая кислота (123°), 2,4-динитранилин (186°), азобензол (65°), аминоазобензол (117°), азоксибензол (36°), бензолазо-α-нафтиламин (123°).

Результаты измерений

2,4-динитрофенолят. Спектр раствора 2,4-динитрофенолята в жидком аммиаке существенно отличается от спектра водного раствора динитрофенолята наличием двух полос в области длин волн 350—450 mμ вместо одной широкой полосы. Высказано [11] предположение, что последняя представляет собой две слившиеся полосы * и что неодинаковое их смещение в спектре аммиачного раствора вызывает расщепление широкой полосы. Это явление проявляется еще более разительно в спектре гидразинового раствора [12]. Обратимость указанных изменений доказана [14]

---

* В работе Кортюма [20] отмечен наряду с основным максимумом (λ = 361 mμ) подъем в области 395 mμ.

измерением спектра водного раствора, приготовленного из вещества, которое было ранее растворено в жидком аммиаке.

Раствор 2,4-динитрофенола в жидком аммиаке желтого цвета. При добавлении к аммиаку амида калия раствор становится оранжевым *, т. е. таким же, как раствор в гидразине. Сходный вид имеет и спектр (рис. 3, табл. 1).

Таблица 1

Спектр 2,4-динитрофенолята

Растворитель	λ_1 mμ	lg ε_1	λ_2 mμ	lg ε_2
Вода	361	4,18	395	4,04
Аммиак + KNH_2	355	4,01	465	4,16
Аммиак	373	4,16	427	4,21
Гидразин	372	3,92	500	4,23

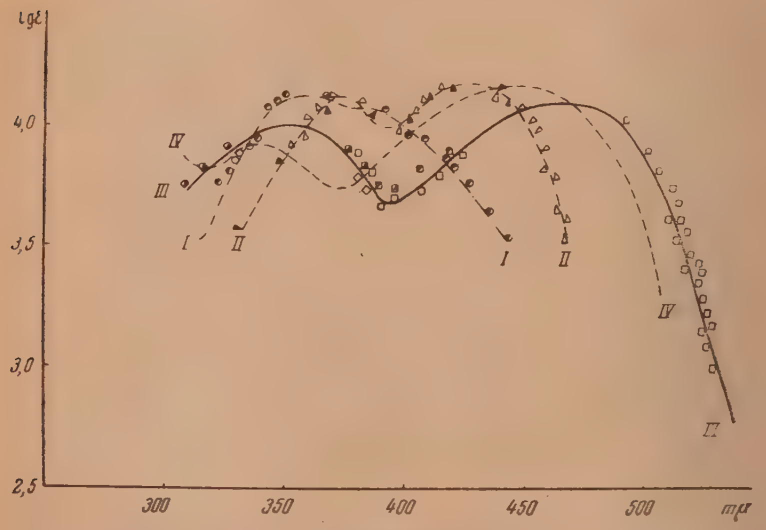


Рис. 3. Спектры растворов 2,4-динитрофенола, *I* — в водной щелочи (0,005 *N*), *II* — в жидком аммиаке, *III* — в аммиачном растворе амида калия (0,01 *N*), *IV* — в гидразине

Добавление кислоты (хлористого аммония) или соли (хлористого натрия) к аммиачному раствору 2,4-динитрофенолята аммония лишь немного сказывается на интенсивности поглощения, не изменяя положения полос.

Пикрат. Спектр раствора пикриновой кислоты в жидком аммиаке пикрата аммония при комнатной температуре отличается от спектра водного раствора пикрата небольшим сдвигом длинноволновой полосы в красную область спектра. Кривая поглощения света раствором пикриновой кислоты в гидразине характеризуется широким максимумом.

При понижении температуры раствора пикриновой кислоты в жидком аммиаке цвет раствора изменяется из желтого в оранжевый и спектр отличается наличием нового максимума в области длин волн ~500 mμ [15]. Появление указанного максимума в спектре пикриновой кислоты при охлаждении раствора мы приписываем смещению равновесия образования комплекса.

Ранее мы показали [1], что равновесие комплексообразования сме-

* При длительном стоянии раствора на стенках сосуда образуются кристаллы оранжевого цвета.

щается не только при охлаждении раствора пикриновой кислоты, но и при добавлении к нему солей при комнатной температуре. Действительно, спектр раствора пикриновой кислоты в жидком аммиаке с добавкой хлористого натрия практически одинаков со спектром раствора в отсутствии соли при низкой температуре (рис. 4, кривые III_1 и V).

Измерения, выполненные с растворами, содержащими разную концентрацию пикриновой кислоты и хлористого натрия, наглядно показывают равновесную природу реакции комплексообразования (рис. 4, кривые III_1— III_4).

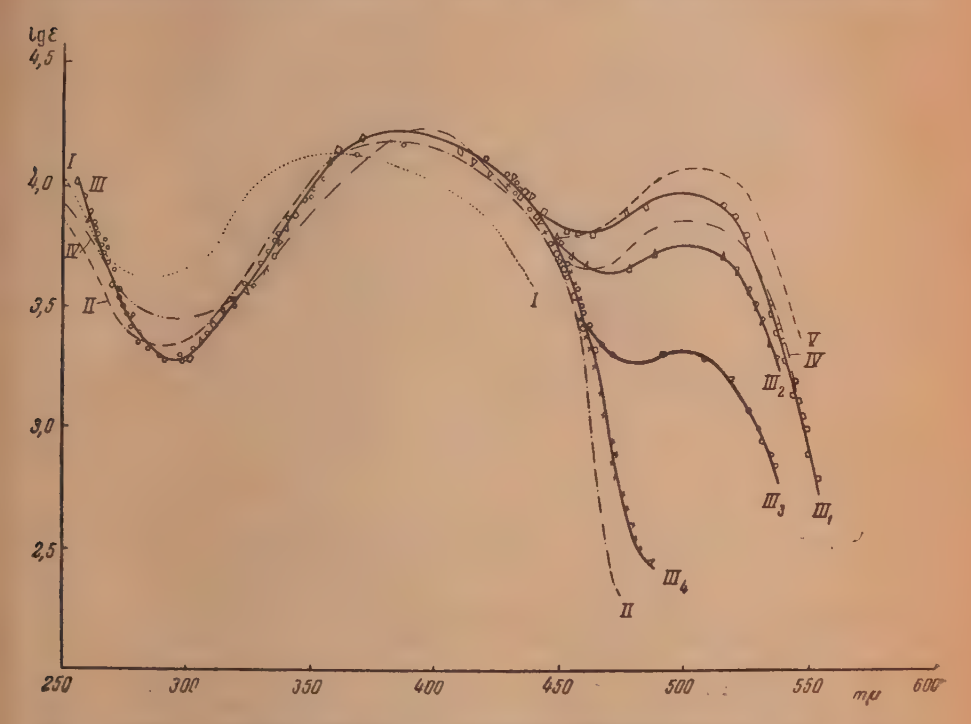


Рис. 4. Спектры раствора пикрата. I — в водной щелочи (0,05 N), II — в жидком аммиаке, III — в жидком аммиаке в присутствии NaCl: III_1 — $1\cdot10^{-1}$ N, III_2 — $6\cdot10^{-2}$ N, III_3 — $1\cdot10^{-2}$ N, III_4 — $3\cdot10^{-4}$ N. Концентрация пикрата $2\cdot10^{-4}$ N, IV — в аммиачном растворе амида, V — в жидком аммиаке при —50° (см. [15])

Правильность нашей трактовки реакции комплексообразования как реакции кислотно-основного типа подтверждается измерениями спектров растворов, к которым прибавлен амид калия. Раствор пикрата аммония, окрашенный в желтый цвет, становится оранжевым, причем окраска вполне устойчива, если количество амида калия не превышает стехиометрического по отношению к пикриновой кислоте. При избытке амида раствор мутнеет, выпадают хлопья оранжевого цвета и раствор обесцвечивается.

Устойчивый раствор, по существу, представляет собой раствор пикрата калия, получившегося при нейтрализации пикриновой кислоты (пикрата аммония) амидом калия. Спектр такого раствора (рис. 4, кривая IV) сходен со спектром раствора пикриновой кислоты, снятым в условиях, благоприятствующих росту концентрации комплекса, т. е. при низкой температуре или в присутствии соли. Отсюда можно заключить, что, действительно, концентрация комплекса зависит от концентрации ионов NH_2' в растворе и последние участвуют в его образовании.

2,4-Д и н и т р о а н и л и н. Высказанное положение подтверждается

также измерениями спектров поглощения растворов 2,4-динитроанилин (рис. 5).

Полоса в спектре поглощения аммиачного раствора смещена в длинно волновую область по сравнению с ее положением в спектре спиртового раствора. В соответствии с нашим объяснением этого явления, крива полученная для аммиачного раствора, содержащего кислоту (хлористы аммоний), занимает промежуточное положение.

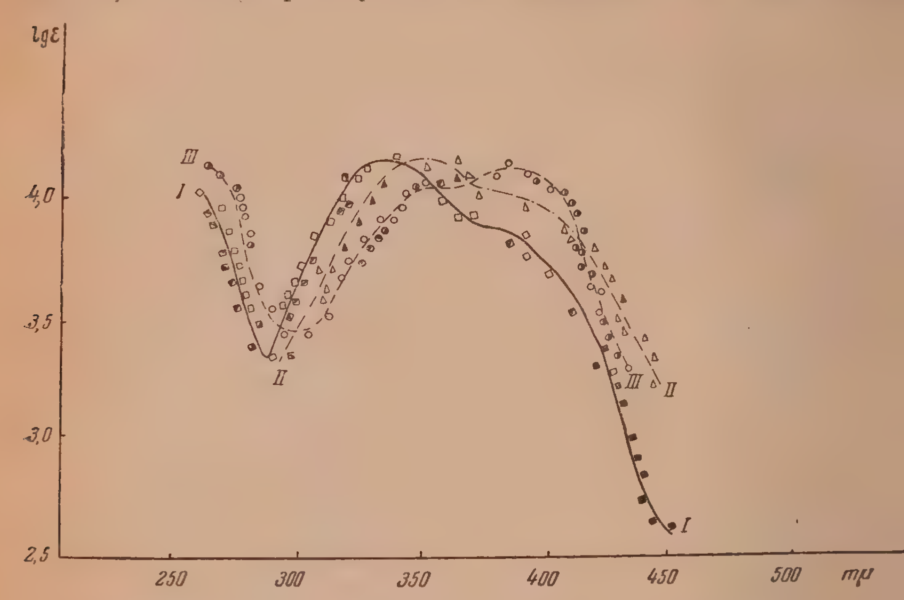


Рис. 5. Спектры растворов 2,4-динитроанилина. *I* — в спирте, *II* — в аммиачном растворе хлористого аммония $1 \cdot 10^{-1}$ *N*, *III* — в жидком аммиаке

Напомним, что аналогичные результаты были получены [14] (см. [2] рис. 32) для спектров *m*-нитрофенолята. Спектр подкисленного раствора в жидком аммиаке приближается к спектру нитрофенолята в водном ра створе, тогда как присутствие амида калия сказывается на повышени интенсивности полосы, характерной для аммиачного раствора.

Описанные опыты не оставляют сомнения в том, что рассматриваемые изменения в спектрах ароматических нитросоединений по сравнению со спектрами их водных или спиртовых растворов обязаны комплексо образованию и что в последнем участвуют NH_2'-ионы.

Сейчас уже можно высказать общие соображения относительно зави симости между строением нитросоединений и их способностью к комплек сообразованию [2, 11, 14] и сделать вероятное предположение относи тельно его механизма. Можно считать выполненной в первом приближе нии намеченную нами (см. [11], стр. 472) программу исследований. Однако потребовалась бы еще очень обширная работа для того, чтобы более под робно разобраться во всех особенностях спектров растворов интересовав шей нас группы веществ.

А з о б е н з о л, а м и н о а з о б е н з о л, д и м е т и л а м и н о а з о б е н з о л, а з о к с и б е н з о л. Мы измерили спектры погло щения растворов этих веществ в спирте, жидком аммиаке и в раствор амида калия в жидком аммиаке. Точки, полученные при измерениях с спиртовым и аммиачным раствором, каждого из названных веществ ло жатся на одну и ту же кривую.

Цвет растворов в жидком аммиаке резко изменяется при добавлени амида калия. Желтый раствор аминоазобензола при добавлении стехио

метрического количества амида калия окрашивается в интенсивный красный цвет, причем окраска не изменяется при повышении концентрации амида.

Раствор диметиламиноазобензола, цвет и спектр раствора которого в жидком аммиаке очень сходны с таковыми аминоазобензола (рис. 6, табл. 2), при добавлении амида калия становится коричнево-красным, причем с увеличением концентрации амида окраска становится более коричневой. Как видно из рис. 7, спектры щелочных растворов аминоазобензола и диметиламиноазобензола сильно отличаются друг от друга. В той области спектра, где расположен максимум на кривой для аминоазобензола (кривая *III*), проходит пологая часть кривой для диметиламиноазобензола (кривая *II*). Это обстоятельство согласуется с нашим предположением о различном механизме реакции названных веществ с амидом калия. В пользу высказанного взгляда говорит также общее

Таблица 2

Положение максимума в спектрах спиртовых и аммиачных растворов

Вещество	λ mμ	lg ε
Азобензол	315	4,22
» (по Броду [21])	316	—
Аминоазобензол	395	4,38
Диметиламиноазобензол	415	4,28

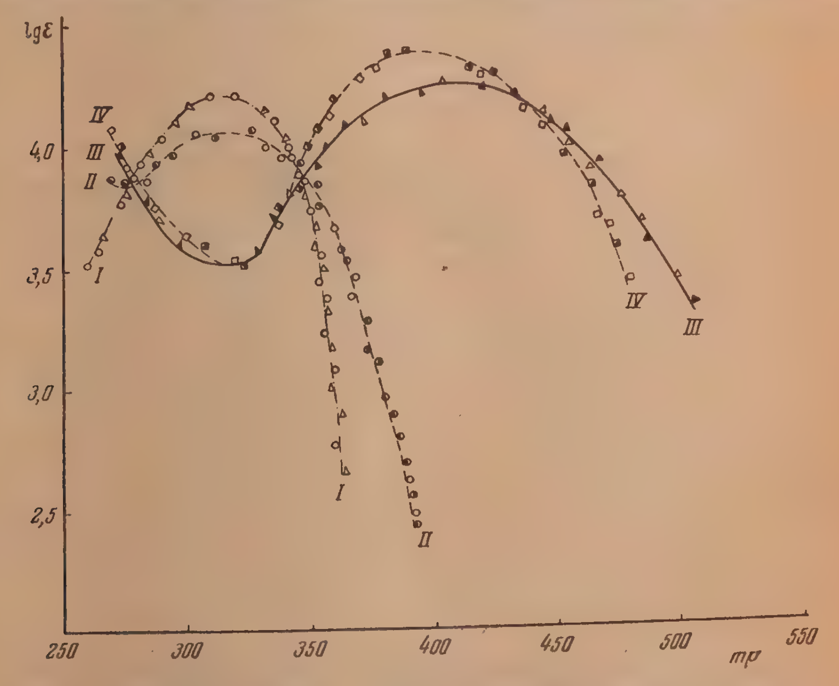


Рис. 6. Спектры растворов. *I* — азобензол в жидком аммиаке и в спирте, *II* — азоксибензол в жидком аммиаке, *III* — диметиламиноазобензол в жидком аммиаке, *IV* — аминоазобензол в жидком аммиаке

сходство спектров щелочных растворов азобензола и диметиламиноазобензола (кривые *I* и *II*).

Судя по виду кривых, максимум поглощения этих растворов расположен в более коротковолновой области спектра, чем максимум поглощения щелочного раствора аминоазобензола. Сильное поглощение света амидом калия препятствовало определению положения максимума на

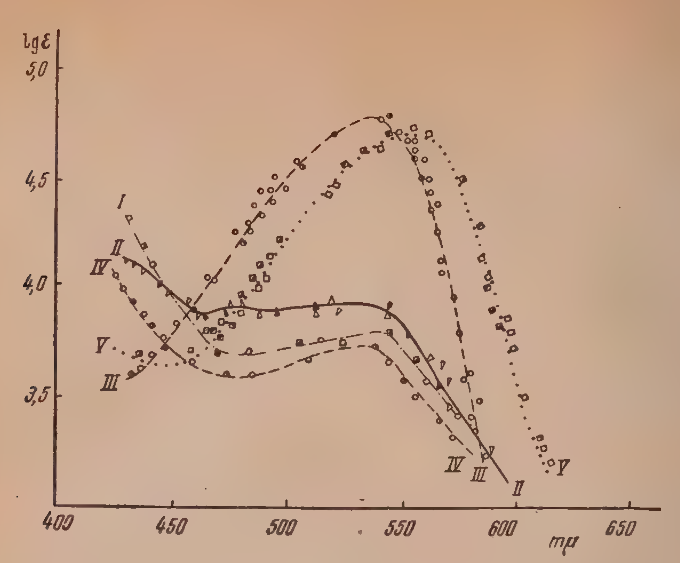


Рис. 7. Спектры растворов в жидком аммиаке в присутствии KNH_2 (0,01 *N*). *I* — азобензол, *II* — диметиламиноазобензол, *III* — аминоазобензол, *IV* — азоксибензол, *V* — бензол-азо-α-нафтиламин

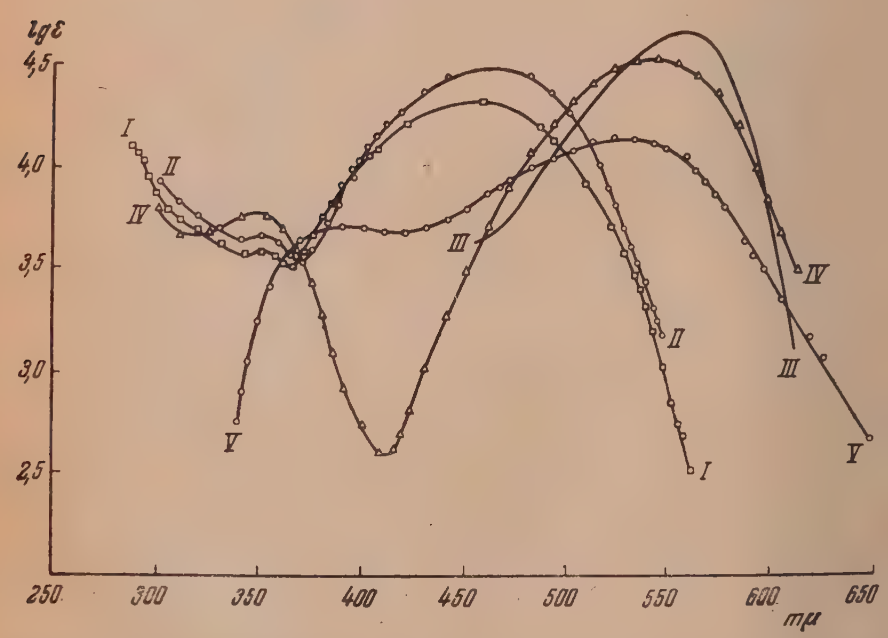


Рис. 8. Спектры растворов бензол-азо-α-нафтиламина. *I* — в спирте, *II* — в жидком аммиаке, *III* — в аммиачном растворе амида калия (0,01 *N*), *IV* — в 0,1 *N* растворе серной кислоты (смесь H_2O и C_2H_5OH), *V* — в концентрированной серной кислоте

кривых азобензола и диметиламиноазобензола. Малая устройчивость щелочных растворов этих веществ и влияние концентрации амида на спектр сказались на точности измерений.

На рис. 7 (кривая *IV*) показан спектр раствора азоксибензола в жидком аммиаке в присутствии амида калия. В той области, в которой выполнено измерение, он очень напоминает спектр азобензола и диметиламиноазобензола, что согласуется с предположением об одинаковом механизме реакции всех трех веществ с амидом калия.

Бензол-азо-α-нафтиламин. Азосоединения и аминоазосоединения принадлежат к важнейшим продуктам анилокрасочной промышленности и внимательно изучаются в течение многих десятков лет. Поэтому естественно, что открытая нами возможность исследования их в форме анионов представляет безусловный интерес и вне связи с вопросами, на которых мы останавливались в этой статье. В частности, следовало бы сравнить спектры соответствующих азосоединений в форме анионов, электронейтральных молекул, одно- и двузарядных катионов и установить, как они изменяются в зависимости от заместителей.

Лишенные возможности осуществить в настоящее время такую работу, мы ограничимся только одним примером — бензол-азо-α-нафтиламина (рис. 8).

Как образование катиона (в кислом растворе), так и возникновение аниона (в сильнощелочном растворе) вызывают сдвиг длинноволновой полосы в красную область спектра.

Приносим благодарность М. И. Рихтер за существенную помощь при проведении этой работы.

Выводы

1. Описана конструкция кварцевых кювет, пригодных для измерения спектров поглощения растворов в сжиженных газах под давлением в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

2. Описана методика приготовления растворов амида калия в жидком аммиаке в отсутствии воздуха и влаги.

3. Измерены спектры поглощения растворов: 2,4-динитрофенолята в водной щелочи, жидком аммиаке и в растворах амида калия и хлористого натрия и хлористого аммония в жидком аммиаке; пикрата в водной щелочи, жидком аммиаке и в растворах амида калия и хлористого натрия в жидком аммиаке; 2,4-динитранилина в спирте, в жидком аммиаке и в растворе хлористого аммония в жидком аммиаке; азобензола, аминоазобензола, диметиламиноазобензола, азоксибензола в спирте, жидком аммиаке и в растворе амида калия в жидком аммиаке; бензол-азо-α-нафтиламина в спирте, жидком аммиаке, водноспиртовом растворе кислоты, в концентрированной серной кислоте и в растворе амида калия в жидком аммиаке.

4. Показано, что причиной изменений в длинноволновой области спектров ароматических нитросоединений, вызванных действием жидкого аммиака, является образование комплексов кислотно-основного типа при участии ионов NH_2'.

5. Показано, что азосоединения и азоксисоединения, наряду с нитросоединениями, дают окрашенные комплексы с ионами NH_2' и могут существовать в форме анионов. Предполагается одинаковый механизм образования комплексов всех перечисленных классов соединений.

6. Указано на целесообразность параллельного изучения представителей класса азосоединений в форме анионов, электронейтральных молекул и катионов.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
12. II. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, Журн. физ. химии **16**, 73, 1942.
2. А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, Химиздат, 1949, стр. 300—303.
3. M. Field, W. Garner, E. C. Smith, Journ. Chem. Soc., 1925. 1227,
4. J. Farr, C. Bard, G. Wheland, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 2013 (1949).
5. J. Meissenheimer, Ann. **323**, 205, 1902.
6. A. Hantzsch, H. Kissel, Ber., **32**, 3137, 1899.
7. F. Bergstrom, J. Granora, V. Erickson, Journ. Org. Chem., **7**,98, 1942.
8. G. Bennett, R. Wain, Journ. Chem. Soc., 1936, 1108.
9. M. Kharash, W. Brown, J. McNab, Journ. Org. Chem., 2, 36, 1937.
10. А. И. Шатенштейн, ДАН **70**, 1029, 1950.
11. Н. М. Дыхно, А. И. Шатенштейн, Журн. физ. химии, **22**, 469, 1948.
12. Я. М. Варшавский, А. И. Шатенштейн, Журн. физ. химии, **22**, 475, 1948.
13. А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, Журн. физ. химии, **22**, 529, 1948.
14. Н. М. Дыхно, А. И. Шатенштейн, Журн. физ. химии, **25**, 670, 1951.
15. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, Журн. физ. химии, **13**, 1791, 1939.
16. В. А. Плесков, Заводская лаборатория, **2**, 177, 1937.
17. А. И. Шатенштейн, Журн. физ. химии, **15**, 246, 1941.
18. Н. М. Дыхно, А. И. Шатенштейн, Журн. физ. химии, **20**, 175, 1946.
19. R. Ogg, P. Leighton, F. Bergstrom, Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 1884, 1933.
20. G. Kortüm, Z. phys. Chem., (B), **42**, 39, 1939.
21. W. Brode, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 1984, 1926.

О СТРОЕНИИ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. Б. Таубман

Вопросы строения адсорбционных слоев, их фазового состояния и ориентации в них молекул являются наиболее существенными в проблеме адсорбции. В основе картины строения адсорбционных слоев органических поверхностно-активных веществ на жидких поверхностях раздела лежит представление о мономолекулярной адсорбции [1], согласно которому основная роль в построении двухмерных «решеток» поверхностной фазы растворов принадлежит одному, поверхностно-активному компоненту системы, дифильные молекулы которого, построенные по типу «полярная группа — углеводородная цепь», образуют адсорбционный слой. Молекулы другого компонента — растворителя (воды) — играют при этом пассивную роль, сохраняясь в поверхностном слое лишь в той мере, в какой площадь его оказывается незанятой адсорбированными молекулами.

Параметры этих решеток в состоянии насыщения слоев — площади, занимаемые ориентированными молекулами при наиболее плотной упаковке, и их осевые длины, определяемые расчетами адсорбции по измерениям поверхностной активности, рассматриваются как размеры самих адсорбированных молекул и как таковые широко используются в физикохимии поверхностных явлений.

Однако эта простейшая картина, как видно из литературы вопроса, не отвечает фактическим данным. Имеющийся материал по поверхностной активности и адсорбции показывает, что в отличие от картины строения нерастворимых монослоев высших гомологов органических веществ, достигшей большой степени ясности в строго количественном изучении их диаграмм состояния «поверхностное давление — площадь» [12], истолкование строения адсорбционных слоев растворимых гомологов встречает ряд трудностей, вызывающихся разноречивостью экспериментальных данных. Это связано прежде всего с тем, что в монослоях молекулярные площади оцениваются непосредственными измерениями, определения же адсорбции в растворах основаны на расчетах и требуют дополнительных, также расчетных данных по термодинамической активности.

В разбавленных растворах, в области концентраций, отвечающих формированию адсорбционных слоев до их насыщения, картина строения поверхностной фазы может быть получена на основе уравнения Гиббса и изотермы адсорбции, причем нетрудно установить, что использование для этого приближенного уравнения Гиббса, содержащего аналитические концентрации адсорбирующегося компонента, является обоснованным только для растворов средних гомологов обычных поверхностно-активных веществ (с числом атомов углерода в цепи $C = 5$—6 и выше), для которых эти концентрации практически не отличаются от активности.

Для низших гомологов (для бинарных растворов) необходимо применять строгое уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu}\right)_T = -\frac{1}{RT}\frac{\partial \sigma}{\partial \ln (fc)} = -\frac{1}{2{,}303\,RT}\frac{\partial \sigma}{\partial \lg a} \quad (1)$$

с последующим определением максимального значения адсорбции (Γ_m) графическим путем, как предельного постоянного значения тангенса угла

наклона кривой σ — $\lg a$ в растворах, в которых достигается насыщение слоя.

В уравнении (1): Г, μ, c и $a = fc$ представляют соответственно поверхностный избыток, химический потенциал, аналитическую концентрацию и термодинамическую активность (f — коэффициент активности) поверхностно-активного компонента и $\partial\sigma$ — вызванное им понижение поверхностного натяжения в растворе данной концентрации; R — газовая постоянная и T — абсолютная температура.

Очевидно, величиной, которой можно наглядно характеризовать строение адсорбционного слоя, является предельная минимальная площадь, приходящаяся в нем на одну молекулу (S_m) при наиболее плотной упаковке, соответствующей насыщению слоя ($\Gamma \to \Gamma_{max}$, $S \to S_{min}$. Так как для типичных сильно поверхностно-активных веществ насыщение достигается уже в разбавленных растворах, то значение молекулярных площадей строго соответствует полному числу молекул адсорбирующегося компонента в слое, практически не отличающемуся в этом случае от величины поверхностного избытка Гиббса*.

Таким образом, $S = \frac{1}{\Gamma N}$ и $S_m = \frac{1}{\Gamma_m N}$, где N — число Авогадро.

В отличие от значений S, зависящих от температуры, величина S_m представляет собой температурный инвариант. Поэтому, зная эту величину и соответствие с нею сечений, отвечающих истинным размерам ориентированных молекул, можно, очевидно, исчерпывающим образом судить о строении адсорбционных слоев и их молекулярной упаковке.

Если, однако, мы рассмотрим имеющиеся в литературе относительно немногочисленные данные по адсорбции из растворов на жидких поверхностях раздела, то легко обнаружим их недостаточность для этой цели. Эти данные в виде значений величины S_m (в Å²/молекулу) для адсорбционных слоев типичных поверхностно-активных веществ на границе раздела водный раствор — пар приведены в табл. 1 (знаком + от

Таблица 1

Поверхностно-активные вещества	S_m Å²	Поверхностно-активные вещества	S_m Å²
Уксусная кислота . . .	38,7 [2]	Метиловый спирт . . .	+26,0 [30]
	+35,0 [3]	Этиловый спирт . . .	+23,7 [11]
	+27,5 [5]		32,0 [1]
Пропионовая кислота	32,5 [4]	н.-Пропиловый спирт .	+20,2 [30]
	33,8 [1,6]		29,1 [1]
	+28,8 [14]	н.-Бутиловый спирт . .	+27,5 [14]
	21,7 [14]		23,7 [14]
		Этиламин	19,0 [15]
н.-Масляная кислота	31,2 [1,6]	Диэтиламин	30,6 [15]
	32,5 [4]	н.-Бутиламин	+31,0 [5]
	+35,0 [7]	Фенол	34,0 [1,37]
	36,0 [9]		36,6 [16]
	+26,5 [14]		+23,8 [17]
	22,4 [14]	Анилин	+23,4 [18]
		п-Толуидин	28,5 [19]
Изо-капроновая кислота	30,6 [21]	п-Крезол	28,4 [20]
Лауриновая кислота . .	30,6 [21]	о-Крезол	34,4 [20]

* Величина адсорбции совпадает с общим числом молекул поверхностно-активного компонента в слое ($\Gamma = n$) и точно рассчитывается по уравнению Гиббса только в разбавленных растворах. В концентрированных растворах $\Gamma > n$ и $n = \Gamma + n_0$, где n_0 — поправка, составляющая то число молекул, которое входит в состав слоя в отсутствие адсорбции [14, 43].

мечены данные, полученные с учетом коэффициентов активности веществ в растворе). Как видно из таблицы, расхождения в оценке величин S_m у разных исследователей, а в ряде случаев даже у одних и тех же авторов* настолько значительны, что представляется затруднительным сделать однозначные заключения не только о деталях строения адсорбционных слоев, но иногда даже об их фазовом состоянии. Так, например, величина $S_m = 19$ Å^2 для моноэтиламина и сделанный на основании этого результата Фрейндлихом [22] вывод о конденсированном состоянии его адсорбционного слоя находятся в явном противоречии с фактом газообразного состояния слоев низших гомологов. Значение S_m 34,0—36,6 Å^2 для фенола могут дать основание для заключения о плоской ориентации его молекул в насыщенном слое**.

Несмотря на очень большой разброс значений величины S_m от 19 до 39 Å^2, из большинства данных табл. 1 является очевидным факт резкого несоответствия этих значений с собственными размерами молекул — эффективной площадью их нормальных сечений, а также с площадями, характеризующими плотность упаковки конденсированных монослоев высших гомологов (табл. 2).

Таблица 2

	S Å^2		S Å^2
Плотность упаковки конденсированных монослоев [12]:		Эффективная площадь нормального сечения углеводородных цепей (по данным структурного анализа):	
н.-Алифатические кислоты . . .	20,5	н.-Алифатические соединения в твердом состоянии [40,46] . .	18,4
н.-Алифатические спирты	21,6	н.-Алифатические соединения в жидком состоянии [41]	21,1
н.-Алифатические амины	20,5	Производные бензола в твердом состоянии [42]	23,8
Пара-замещенные бензола (фенол, анилин и др.)	24,0		

Следует отметить, что некоторые авторы [14, 43], считая подобное несоответствие нереальным и связанным с расчетным характером оценки величины адсорбции, пытались, устранив эти расхождения в значениях молекулярных площадей в нерастворимых пленках и в адсорбционных слоях в растворах, отождествить их строение.

Является очевидным, что разрешение этих противоречий в картине строения адсорбционных слоев на жидких поверхностях раздела возможно только на основе привлечения большого экспериментального материала и тщательной количественной оценки каждого результата.

С целью выяснения существа вопроса нами были детально критически рассмотрены и обработаны имеющиеся литературные данные по поверхностной активности и адсорбции и проанализированы причины несогласия результатов разных исследователей.

Табл. 3 содержит сводку результатов такой количественной обработки материала в виде значений максимальной адсорбции Γ_m и соответствующих им значений наименьших сечений адсорбированных молекул при наиболее плотной их упаковке S_m. В этой сводке использовано подавляющее большинство литературных данных*** и ряд наших собственных измерений.

В расчетах адсорбции на основе строгого уравнения Гиббса нами использовались значения коэффициентов активности поверхностно-активных компонентов растворов, измеренные (преимущественно криоскопическим или тензиметрическим методами) во многих случаях независимо от измерений поверхностного натяжения другими авторами. Поэтому в табл. 3 приводятся раздельно ссылки на работы, посвященные измерениям поверхностного натяжения (индекс +) и коэффициентов активности (индекс + +) и указывается также, кем произведены по этим данным расчеты величин

* См. также, например, сводку Бари [7], в которой для н.-масляной кислоты указываются значения S_m, изменяющиеся от 27,6 до 35,3 Å^2.

** Этот ошибочный вывод и был сделан Ленгмюром [1].

*** В сводку не включены результаты исследований адсорбции в концентрированных водных растворах [10, 11, 30] и данные измерений поверхностной активности на поверхности раздела жидкость — жидкость. В табл. не были также использованы: а) измерения, не обладающие достаточной точностью, вследствие неправильного выбора метода при несоблюдении необходимых условий достижения адсорбционного равновесия, условий смачивания и т. д., и б) измерения, проведенные в малых интервалах концентраций, недостаточных для насыщения адсорбционных слоев.

Γ_m и S_m (индекс + + +)*. Сопоставляя табл. 1 и 3, легко обнаружить существенные различия в их содержании. Становится очевидным, что ошибочность многих данных по молекулярной упаковке насыщенных адсорбционных слоев, приведенных в табл. 1, связана в основном с использованием их авторами для расчетов адсорбции приближенного уравнения Гиббса. Однако в ряде случаев это вызывалось ошибками в методе оценки величины S_m и в измерениях поверхностного натяжения или коэффициентов активности.

Не имея возможности остановиться на разборе всех рассматриваемых работ, мы укажем лишь на основные причины расхождений в данных обеих таблиц.

В работах Гаркинса с сотрудниками [5, 14, 43] с целью, как указывалось выше, отождествления строения нерастворимых монослоев и адсорбционных слоев в растворах, для оценки величины $S_m\left[S_m = \frac{1}{\Gamma_m \cdot N}\right]$ вместо значений Γ_m использовалось выражение для полного содержания адсорбированных молекул в поверхностных слоях (см. сноску на стр. 390): $n = \Gamma_m + n_0$, в котором поправочный член $n_0 = c^{2/3}$ (c — число молекул в 1 $см^3$ раствора).

Учитывая его, авторы получили два ряда значений величины S_m для пропионовой и масляной кислот и для бутилового спирта, указанные в табл. 1.

Однако Батлер [13] показал, что этот дополнительный член в такой форме не имеет теоретического обоснования и чрезмерно велик, так что один ряд значений S_m для этих веществ является сильно преуменьшенным и принципиально неправильным. При этом легко также показать, что в пределах тех концентраций разбавленных растворов, при которых образуются насыщенные адсорбционные слои типичных поверхностно-активных веществ, значения этих поправок столь малы, что практически не сказываются на оценке величины S_m. Неправильное значение для н.-масляной кислоты было получено Барп [7], который наряду со своими очень тщательными измерениями активности [24] использовал заведомо неточные измерения поверхностного натяжения Друкера [25].

В работе Шнелля [15] были получены ошибочные результаты по поверхностному натяжению моноэтиламина в результате неточности методики — ошибки в измерениях (методом неполного отрыва рамки по Ленарду) при $t = 5°$ C вызывались сильным испарением этиламина ($t_{кип} \approx 19°$ C) в охлаждаемом льдом открытом сосуде, так как температура окружающего воздуха составляла 24° C. Измерения автора с менее летучими ди- и триэтиламинами в этих же условиях оказались вполне точными.

Гоард и Райдил [17] допустили ошибку в определении активности фенола, применив мало пригодный, вследствие медленности достижения равновесия, метод распределения вещества между двумя жидкостями. Поэтому их данные отличны от тщательных и полностью совпадающих результатов криоскопических измерений Барп и Эндо [24, 38]. С этими последними получаем для фенола $S_m = 28{,}5$ Å² вместо 23,8 Å². Активность анилина была тщательно определена Спикманом [18] тензиметрически, но для двух наиболее концентрированных растворов, близких к насыщению, вследствие трудностей измерений, автор получил два ряда экспериментальных значений давления паров. Если для расчетов взять значения, не использованные автором, то мы получим $S_m = 27{,}7$ а не 23,4 Å².

В связи с этими замечаниями при оценке данных табл. 3 следует иметь в виду, что ее материл относится преимущественно к средним, сильно поверхностно-активным гомологам, у которых насыщение адсорбционных слоев достигается уже в области весьма разбавленных растворов и для которых, следовательно, отпадают трудности, связанные с точной оценкой термодинамической активности. Поэтому результаты расчетов адсорбции для этих гомологов приобретают особый вес.

Легко видеть, что содержание табл. 3 для основных гомологических рядов поверхностно-активных веществ нормального строения с неразветвленными цепями может быть сведено к средним значениям молекулярных площадей, приведенным в табл. 4.

Из этих данных вытекают два очевидных, весьма существенных вывода: 1) плотность молекулярной упаковки адсорбционных слоев в растворах значительно уступает плотности упаковки конденсированных монослоев высших нерастворимых гомологов; эти различия закономерны, и потому попытки отождествления строения тех и других являются неоправданными; 2) для строения адсорбционных слоев типичных поверхностно-активных веществ различных гомологических рядов в растворах характерно поразительное постоянство молекулярных площадей, слабо зависящих от структурных особенностей строения их молекул.

* При наличии данных нескольких авторов по поверхностной активности из них были использованы наиболее достоверные. Расчеты адсорбции были проведены нами для всех веществ, указанных в табл. 3, но в тех случаях, когда наши результаты совпадали с результатами других авторов, ссылки делаются на этих последних.

Таблица 3

Поверхностно-активные вещества	$\Gamma_m \cdot 10^{10}$ моль см²	S_m Å²	
Пропионовая кислота	5,19	32,0	+ [25] ++ [24] +++ [автор]
н.-Масляная кислота	5,36	31,0	+ [9,25,26] ++ [24] +++ [автор]
н.-Валериановая кислота	5,45	30,5	+ [6] +++ [автор]
н.-Капроновая кислота	5,36	31,0	+ [6] +++ [автор]
Изокапроновая кислота	5,42	30,6	+ [6] +++ [21]
н. Гептиловая кислота	5,50	30,2	+ [25,26] +++ [автор]
Каприловая кислота	5,48	30,3	+ [21] +++ [автор]
Ундециловая кислота	5,55	29,9	+ [автор] +++ [автор]
Лауриновая кислота	5,40	30,6	— [21] +++ [21]
Метилацетат	5,73	29,0	+ [23] ++ [27,28] +++ [автор]
Этилацетат	5,42	30,6	+ [23] ++ [28] +++ [автор]
Пропилацетат	5,26	31,6	+ [23] +++ [автор]
Бутилацетат	5,02	33,0	+ [29] +++ [автор]
Метилпропионат	5,95	27,9	+ [23] ++ [28] +++ [автор]
Этилпропионат	5,50	30,2	+ [23] +++ [автор]
Пропилпропионат	5,10	32,5	+ [23] +++ [автор]
Уретан (этил—)	5,80	28,6	+ [71] ++ [72] +++ [автор]
н.-Бутиловый спирт	6,03	27,5	+ [14] ++ [14] +++ [14]
Трет.-бутиловый спирт (триметилкарбинол)	4,80	34,6	+ [автор] ++ [автор] +++ [автор]
Изоамиловый спирт	5,73	29,0	+ [автор, 32] +++ [автор]
Втор.-амиловый спирт (диэтилкарбинол)	4,72	35,2	+ [33] +++ [автор]
Трет.-амиловый спирт (этилдиметилкарбинол)	4,50	36,9	+ [illegible] +++ [автор]
н.-Гексиловый спирт	5,93	28,0	+ [illegible] +++ [автор]
н.-Октиловый спирт	5,75	28,9	[2?] +++ [автор]
н.-Бутиламин	5,52	30,1	+ [5] ++ [5] +++ [автор]
Диэтиламин	5,03	33,0	+ [15] ++ [34] +++ [автор]

Таблица 3 (продолжение)

Поверхностно-активные вещества	$\Gamma_m \cdot 10^{10}$ моль/см²	s_m Å²	
Триэтиламин	4,45	37,3	+ [15,37] ++ [34] +++ [автор]
Дипропиламин	4,80	34,6	+ [25] +++ [автор]
Ацетон	5,60	29,7	+ [35] ++ [39] +++ [автор]
Диэтилкетон	5,16	32,2	+ [автор] +++ [автор]
Гидрокоричная кислота	5,60	29,7	+ [36] +++ [36]
Бензиловый спирт	5,90	28,1	+ [20] +++ [автор]
Фенол	5,83	28,5	+ [16, 17, 37] ++ [24, 38] +++ [автор]
п-Крезол	5,80	28,6	+ [20] +++ [20]
о-Крезол	4,80	34,6	+ [20] +++ [20]
Циклогексанол	5,34	31,1	+ [автор] +++ [автор]
п-Метилциклогексанол	5,40	30,7	+ [автор] +++ [автор]
о-Метилциклогексанол	4,50	36,9	+ [автор] +++ [автор]
Анилин	6,00	27,7	+ [18, 20] ++ [18] +++ [автор]
п-Толуидин	5,83	28,5	+ [19, 20] +++ [19]
Ксилидин (1 : 3 : 4)	5,10	32,5	+ [автор] +++ [автор]

Таблица 4

	Кислоты	Спирты	Амины
Алифатический ряд	30,5 Å²	28,5 Å²	30,0 Å²
Ароматический ряд	30,0 Å²	28,5 Å²	28,0 Å²

Таким образом здесь обнаруживается влияние фактора, резко нивелирующего влияние этих особенностей и препятствующего предельному уплотнению молекул. Этим фактором является гидратация адсорбционных слоев.

Если у высоких гомологов молекулярная упаковка определяется силами бокового сцепления длинных углеводородных цепей [8], то в газообразных слоях средних и низших гомологов превалирующая роль принадлежит силам взаимодействия полярных групп с подкладкой. Представления о гидратации привлекались неоднократно для описания свойств нерастворимых монослоев — изменения их состояния в точках фазовых переходов [66], изменения проницаемости [73], различий между эффективным сечением цепей и реальными площадями на диаграммах состояния [12], температурной зависимости двухмерного давления в равновесии с объемно-кристаллической фазой [70], а также для истолкования температурной зависимости поверхностного натяжения растворов [67], явлений стабилизации пен адсорбционными слоями [68, 69] и т. д.

Однако результаты, указанные выше, позволяют говорить о непосредственном равноправном участии в формировании адсорбционных слоев,

наряду с поверхностно-активным компонентом, также воды. Следует считать, что участие воды реализуется в форме стехиометрически определенных гидратов, адсорбирующихся из объема растворов, где они образовались, и достаточно прочных вследствие такого механизма связи, который обеспечивает значительную энергию гидратации и, следовательно, постоянство степени их упаковки в поверхностных слоях растворов. Играя роль структурных элементов, образующих адсорбционные слои, гидраты занимают бо́льшие площади, чем молекулы поверхностно-активного вещества, и это обнаруживается в состоянии насыщения слоев. Эти соображения можно обосновать следующими результатами исследования адсорбционных слоев.

1. Возможность истолкования повышенных значений молекулярных площадей по сравнению с эффективными сечениями самих молекул, как ошибочных результатов расчетного (а не экспериментального) метода их оценки, отпадает, так как значения, приведенные в табл. 3 и 4, находят подтверждение в прямых определениях адсорбции. Так, методом микротома [36, 45] для гидрокоричной и лаурилсульфоновой кислот были получены значения $S_m = 29{,}1$ Å^2 и $S_m = 31{,}9$ Å^2 соответственно, для лауриновой кислоты — методом нанесения монослоя этого растворимого гомолога на поверхность воды — $S_m = 30{,}6$ Å^2 [65].

2. Эти повышенные значения величины S_m по сравнению с сечением алифатических цепей ($S_{CH_2} \approx 18{,}4—21{,}1$ Å^2) не могут быть связаны и с размерами полярных групп, которые составляют: $S_{COOH} \sim 15$ Å^2, $S_{OH} \sim 7$ Å^2 [47], $S_{H_2O} \sim 10$ Å^2 [48].

Это подтверждается данными структурного анализа алифатических спиртов и кислот в жидком состоянии [49], показывающими, что их молекулярные объемы и расположение в молекулах цепей идентичны и совпадают с таковыми для алифатических углеводородов той же длины цепи. Следовательно, увеличение молекулярных сечений в адсорбционных слоях полярных веществ должно быть приписано молекулам воды, которые, сочетаясь в определенных отношениях с молекулами поверхностно-активного компонента, определяют вместе с полярными группами последних повышенные значения площадей.

3. Только учитывая образование гидратов определенного строения, можно установить соответствие в строении адсорбционных слоев жирных кислот и эфиров и объяснить любопытный факт, что в ряду последних молекулярные площади, несмотря на значительное увеличение размеров полярных групп, не только почти не превышают таковых для кислот, но даже оказываются в ряде случаев (у метиловых эфиров) меньше* (см. табл. 3).

Действительно, у молекул разветвленного строения, сечения которых равны или превышают размер гидратированных полярных групп ($S_m \geqslant 28—30$ Å^2), гидратация может уже не сказываться на их упаковке. Это относится к молекулам с сильно разветвленными жирными цепями и с конденсированными кольцами ароматического ряда, к орто- и метаизомерам и т. д., а также к молекулам эфиров, у которых, таким образом, величины S_m характеризуют уже истинные размеры молекул **.

Поэтому, если у пара-производных бензольного ряда наблюдается несоответствие между строением нерастворимых монослоев или собственными размерами молекул ($S = 24$ Å^2, см. табл. 2) и строением адсорбционных слоев в растворах ($S_m \approx 28—30$ Å^2, см. табл. 3), то уже для пара-

* В нерастворимом монослое метилстеарата $S = 26{,}6$ Å^2 [44].

** В связи с этим интересно отметить, что оценка площадей, занимаемых в насыщенных адсорбционных слоях самими поверхностно-активными молекулами, по величине предельной адсорбции Γ_m получает реальный смысл лишь в тех случаях, когда их собственные размеры равны или превышают указанные значения ($S_m \sim 28—30$ Å^2). В противном случае уравнение Лангмюра — Шишковского передает, очевидно, поведение не самих поверхностно-активных молекул, а их гидратов.

производных алициклического ряда — циклогексанола и п-метилциклогексанола наблюдается хорошее согласие тех и других данных ($S = 30{,}0$ Å² [50]: $S_m \sim 31$ Å², см. табл. 3). Эти соображения относятся и к приведенным в табл. 3 данным для кетонов, вторичных и третичных спиртов и аминов жирного ряда, для ксилидина и о-производных бензольного ряда, а также для эфиров жирных кислот.

Следовательно, объяснение факта совпадения молекулярных площадей в рядах кислот и эфиров заключается в том, что в обоих случаях сопоставляются площади гидратированных молекул, но гидратация сильно увеличивает площадь первых и не обнаруживается у вторых. Поэтому и возрастание площадей с ростом эфирной группы происходит крайне медленно — увеличение их при введении четырех звеньев цепи не превышает 3—4 Å². По этой же причине в тот же интервал значений S_m, что и для веществ нормального строения, укладываются площади изосоединений, например изокапроновой кислоты, изоамилового спирта и др.

Между тем, в нерастворимых монослоях аналогичного строения, например, дизамещенных уксусной кислоты $COOH \cdot CH \langle^{R_1}_{R_2}$ разветвление цепи даже на одно звено (R_1— H; R_2 — CH_3) сразу увеличивает сечение молекулы вдвое — от 22 до ~ 40 Å² [51].

Дать иное объяснение указанным фактам, без привлечения представления о гидратации молекул, является затруднительным.

4. Очевидно, в условиях, когда участие воды в образовании адсорбционных слоев исключено, строение их должно измениться. Опыт показывает, что это имеет место на неводных поверхностях раздела. Так, при адсорбции низших гомологов жирных кислот (от муравьиной до валериановой) из паров на поверхности ртуть — вакуум, молекулярная упаковка в насыщенных адсорбционных слоях отвечает одному значению для всего ряда $S_m \sim 22$ Å² [52], вместо 30,6 Å².

Исследование адсорбции паров пропилового спирта на твердых поверхностях также приводит к площади на одну молекулу спирта $S_m = 20{,}0$ Å² [54]. С другой стороны, по электрокапиллярным измерениям на границе ртуть — водные растворы для н.-пропилового и н.-бутилового спиртов $S_m \approx 30$—31 Å² [53] и для н.-капроновой кислоты $S_m = 29{,}5$ Å² [31], что отвечает уже сечениям гидратных комплексов.

5. Несомненные свидетельства непосредственного влияния гидратации на упаковку адсорбционных слоев мы получаем в данных по влиянию электролитов на свойства нерастворимых монослоев.

Жидкорасширенные монослои жирных кислот ($S \sim 25$ Å²) при введении в подкладку солей поливалентных катионов переходят в твердоконденсированное состояние с площадью $S = 19{,}5$ Å², сохраняя его даже при поверхностных давлениях $\Delta\sigma \to 0$ [55—57].

Эти явления отверждения и сжатия пленки с элиминированием на диаграммах состояния области расширенных слоев, являются несомненно результатом дегидратации неионизированных полярных групп молекул образующегося гидрофобного металлического мыла, так как с устранением гидратации как фактора, расширяющего пленку, превалирующую роль начинает играть взаимодействие цепей. Иначе ведут себя монослои коллоидных электролитов — алкилсульфатов, алкилсульфонатов и других — полярные группы которых при взаимодействии с поливалентными катионами образуют солеобразные группы, сохраняющие, вследствие сильной ионизации состояние гидратации (и сообщающие заметную растворимость в воде их Са-, Ва-, и другим солям) [58, 59].

Естественно ожидать, что влияние указанных катионов на упаковку этих монослоев не будет сказываться, и, действительно, на строение монослоя докозилсульфата $C_{22}H_{45}SO_4$ присутствие Са- и Ва-ионов совершенно не влияет [60].

6. Связь в гидратных комплексах между молекулами обоих компонентов раствора осуществляется, несомненно, через образование водородных мостиков, условия для чего в водных растворах поверхностно-активных веществ имеются всегда, что и было установлено для растворов спиртов, кислот, альдегидов и др. многочисленными исследованиями инфракрасных спектров поглощения [61, 62] и спектров комбинационного рассеяния света [63]. Вместе с тем возможность образования водородных связей в адсорбционных слоях между молекулами поверхностно-активного компонента, что привело бы к разрушению связей в гидратах, ни при каких условиях не может реализоваться по стерическим причинам — длина водородных мостиков не превышает 3 Å [64], тогда как среднее расстояние между осями двух соседних ориентированных молекул в конденсированных монослоях составляет ~4,8 Å, а в адсорбционных слоях в растворах — около 6,0 Å.

Значительный выигрыш энергии при образовании водородных связей (в растворах — около 4000 кал/моль [64]) обеспечивает достаточную прочность гидратных комплексов и постоянство в них стехиометрических соотношений. Поэтому увеличенные (на 10—12 $Å^2$) площади, занимаемые этими комплексами, сглаживают различия в деталях строения молекул и позволяют уложиться в узкий интервал значений $S_m \approx 28$—30 $Å^2$ молекулам столь отличных по строению поверхностно-активных веществ, которые указаны в табл. 3 и 4.

Очевидно, эти характерные значения молекулярных площадей отвечают некоторым устойчивым конфигурациям гидратных комплексов, значения же $S \sim 20$—22 $Å^2$, характерные для монослоев высших членов гомологических рядов и близкие к размерам самих молекул поверхностно-активных веществ, реализуются лишь по достижении определенной величины сил сцепления между цепями, преодолевающей энергию связи водородных мостиков и выжимающей молекулы воды из поверхностного слоя в объем.

Выводы

1. На основании критической обработки обширного материала по поверхностной активности и адсобрции в разбавленных водных растворах поверхностно-активных веществ разных гомологических рядов установлено, что строение их насыщенных адсорбционных слоев характеризуется постоянной плотностью молекулярной упаковки.

2. Величины минимальных молекулярных площадей, независимо от структурных особенностей строения полярных групп и углеводородных цепей типичных поверхностно-активных молекул укладываются в узкий интервал значений $S \sim 28$—30 $Å^2$ на молекулу и, таким образом, значительно превышают молекулярные сечения в конденсированных монослоях высших гомологов и собственные размеры молекул.

3. Для истолкования этого факта выдвинуто и обосновано представление об участии в формировании адсорбционных слоев на поверхности водных растворов молекул обоих компонентов в форме прочных гидратных комплексов, являющихся структурными элементами слоев и адсорбирующихся из объема растворов.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
13.II.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 1848, 1917.
2. W. Harkins a. McLaughlin, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1610, 1925.
3. J. Belton, Trans. Farad. Soc., 35, 1354, 1939.
4. П. А. Ребиндер, Журн. Русск. физ. хим. об-ва физ. 4., 56, 530, 1924.
5. W. Harkins a. F. Fowkes, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 3377, 1940.
6. Б. Шишковский, Zs. phys. Chem., 64, 385, 1908.
7. C. Bury, Phil. Mag., (7), 4, 980, 1927.
8. А. Б. Таубман, ДАН, 74, 759, 1950.

9. W. Harkins a. H. King, Journ. Amer. Chem. Soc., 41, 970, 1919.
10. E. Guggenheim a. N. Adam, Proc. Roy. Soc., 139, 218, 1933.
11. J. Butler a. A. Wightman, Journ. Chem. Soc., 2089, 1932; 528, 1934
12. Н. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, М.—Л. 1947.
13. J. Butler, Proc. Roy. Soc., 135, 348, 1932.
14. W. Harkins a. R. Wampler, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 851, 1931
15. A. Schnell, Zs. Phys. Chem., 127, 121, 1927.
16. W. Harkins, a. E. Grafton, Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 1329, 1925.
17. A. Goard a. E. Rideal, Journ. Chem. Soc., 127, 1668, 1925.
18. J. Speekman, Journ. Chem. Soc., 776, 1935.
19. W. Harkins a. D. Gans, Journ. Amer. Chem. Soc., 2, 2289, 1930.
20. А. Н. Фрумкин, Донде и Кульварская, Тр. Хим. ин-та им. Карпова 5, 17, 1926.
21. А. Н. Фрумкин Тр. Хим. ин-та им. Карпова, 4, 56, 1925.
22. H. Freundlich, Erg. d. ex. Naturwiss., 12, 98 и 108, 1933.
23. I. Traube, Lieb. Ann., 265, 27, 1891.
24. A. Jones a. C. Bury, Phil. Mag., (7), 4, 841, 1927.
25. W. Harkins a. H King, Справочник величин Техн. энцикл., т. 10, 22, 1933
26. П. А. Ребиндер, Журн. прикл. физ., 1, 191, 1924.
27. A. McKeown a. F. Stowell, Journ. Chem. Soc., 97, 1927.
28. J. Kendall a. L. Harrison, Trans. Farad. Soc., 24, 588, 1928.
29. F. Washburn a. C. Shildneck, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 2354, 1933
30. J. Butler, A. Wightman a. McLennan, Journ. Chem. Soc., 528 1934.
31. А. Н. Фрумкин, Erg. d. ex. Naturwiss., 7, 235, 1928.
32. L. Morgan a. Neidle, Journ. Amer. Chem. Soc., 35, 1856, 1913; 37 513, 1915.
33. L. Weber a. P. Sternglanz, Z. phys. Chem., 169, 241, 1934.
34. B. Dailey a. F. Felsing, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 2808, 1939.
35. L. Morgan a. Scarlett, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 2275, 1917.
36. J. McBain, Ford a. Mills, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 1339, 1940.
37. L. Morgan a. Egloff, Journ. Amer. Chem. Soc., 38, 844, 1916.
38. Endo, Bull. Chem. Soc. Japan, 1, 25, 1928.
39. Физ.-хим. табл. Ландольта, т. 2б, 1131, 1931.
40. A. Müller, Proc. Roy. Soc., 114, 542, 1927; 120, 437, 1928.
41. S. Kurtz a. M. Lipkin, Ind. Eng. Chem., 33, 779, 1941.
42. J. Hengstenberg u. H. Mark, Z. Krist., 70, 283, 1929.
43. W. Harkins in Alexander's Coll. Chemistry, 6, 9, 1946.
44. Ewing, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 1317, 1939.
45. J. McBain a. L. Wood, Proc. Roy. Soc., 174, 286, 1940.
46. L. Germer a. K. Stokes, Journ. Phys. Chem., 6, 280, 1938.
47. А. Б. Таубман, ДАН, 29, 106, 1940.
48. П. А. Ребиндер, Zs. phys. Chem., 121, 103, 1926.
49. W. Pierce a. McMillan, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 779, 1938.
50. N. Adam, Danielly a. Marrian, Biochem. Journ., 26, 1233, 1932.
51. E. Stenhagen, Trans. Farad. Soc., 36, 597, 1940.
52. R. Bosworth, Trans. Farad. Soc., 28, 896, 903, 1932; 35, 1349, 1939.
53. C. Ockrent, Journ. Phys. Chem., 35, 3354, 1931.
54. H. Livingston, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 569, 1944.
55. W. Harkins a. Anderson, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 2189, 1937.
56. W. Harkins a. Meyers, Nature, 139, 367, 1937.
57. I. Langmuir a. Schaefer, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 284, 1936; 59 2400, 1937.
58. R. Reed, a. H. Tartar, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 322, 1936.
59. A. Lottermoser u. Stoll, Koll. Zt., 63, 49, 1933.
60. E. Stenhagen, Trans. Farad. Soc., 36, 496, 1940.
61. Williams, Journ. Chem. Phys., 4, 154, 1936; M. Davis a. Sutherland, Ibid. 6, 754, 1938.
62. W. Gordy a. Stanford Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 497, 1940.
63. Г. Ландсберг и др., Изв. АН СССР, физ. сер. 3, 373, 1938; 5, 13, 1941 10, 509, 1946.
64. E. Lassetre, Chem. Rev., 20, 259, 1937, также А. Губанов, ЖЭТФ, 16 523, 1946.
65. А. Н. Фрумкин, Тр.Хим., ин-та им. Карпова, 4, 88, 1925.
66. I. Langmuir, Journ. Chem. Phys., 1, 756, 1933.
67. S. Valentiner a. Hohls, Zs. f. Phys., 108, 101, 1937.
68. Д. Л. Талмуд и С. Е. Бреслер, Поверхностные явления, 1934.
69. Г. О. Ерчиковский, Образование флотационной пены, 1939.
70. А. А. Трапезников, Журн. физ. химии, 19, 228, 1945; 20, 61, 1946.
71. Palitzsch, Zs. phys. Chem., 138, 379, 1928.
72. Chadwell a. Polliti, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 129, 1938.
73. Sebba a. Briscol, Journ. Chem. Soc., 106, 114, 1940.

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ ПИРОФОСФАТА

С. В. Горбачев и А. В. Измайлов

Авторами обнаружено, что при электроосаждении меди из растворов, содержащих пирофосфорнокислый натрий, механизм катодного процесса совершенно отличается от механизма выделения меди из комплексных соединений, описанных в предыдущей работе [1]. Поэтому исследование влияния концентрации и других факторов на механизм поляризации при электрокристаллизации из растворов пирофосфатов имеет существенное значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выяснения типа катодной поляризации и изучения механизма катодного процесса нами был выбран метод температурного влияния на скорость электролиза, предложенный [2] и проверенный в предыдущих работах [1, 3] при изучении ряда электрохимических процессов. Методика измерений и аппаратура опыта применялись аналогично ранее описанным в работе [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Влияние концентрации пирофосфорнокислого натрия на поляризацию

Влияние концентрации пирофосфорнокислого натрия на поляризацию медного катода в растворе 0,1 m $CuSO_4$ при одинаковой температуре показано на рис. 1—4. Из приведенных поляризационных кривых видно значительное влияние концентрации $Na_4P_2O_7$ на поляризацию. При введении добавки $Na_4P_2O_7$ в электролит 0,1 m $CuSO_4$ вначале образуется белый осадок плохо растворимой соли $Cu_2P_2O_7$, переходящий затем в избытке $Na_4P_2O_7$ в двойную соль $Na_2CuP_2O_7$; при образовании последней белый осадок и муть исчезают. При концентрации добавки 0,1 m $Na_4P_2O_7$ происходит частичное образование мало диссоциирующей соли $Cu_2P_2O_7$ и частичное образование двойной соли $Na_2CuP_2O_7$. В этом случае наблюдается наибольшая поляризация. С увеличением концентрации добавки $Na_4P_2O_7$ плохо растворимая соль переходит в $Na_2CuP_2O_7$, диссоциация которой значительно больше, чем диссоциация соли $Cu_2P_2O_7$. Поэтому концентрация комплексных ионов меди увеличивается и поляризация уменьшается. При дальнейшем увеличении концентрации $Na_4P_2O_7$ заметного увеличения поляризации не наблюдается.

Влияние концентрации $Na_4P_2O_7$ на скорость катодного процесса

Представляет интерес проследить зависимость скорости катодного процесса от концентрации $Na_4P_2O_7$ при $\Delta E = \text{const}$. Для этого откладываем на оси ординат плотность тока, а на оси абсцисс концентрацию $Na_2P_2O_7$. Соответствующие зависимости приведены на рис. 5, 6. Из анализа кривых следует, что скорость электрохимического процесса, начиная с концентрации 0,2 m $Na_4P_2O_7$, не сильно изменяется с дальнейшим увеличением концентрации. Резкое возрастание плотности тока на первом участке кривой, соответствующем концентрации 0,1—0,2 m, объясняется тем, что

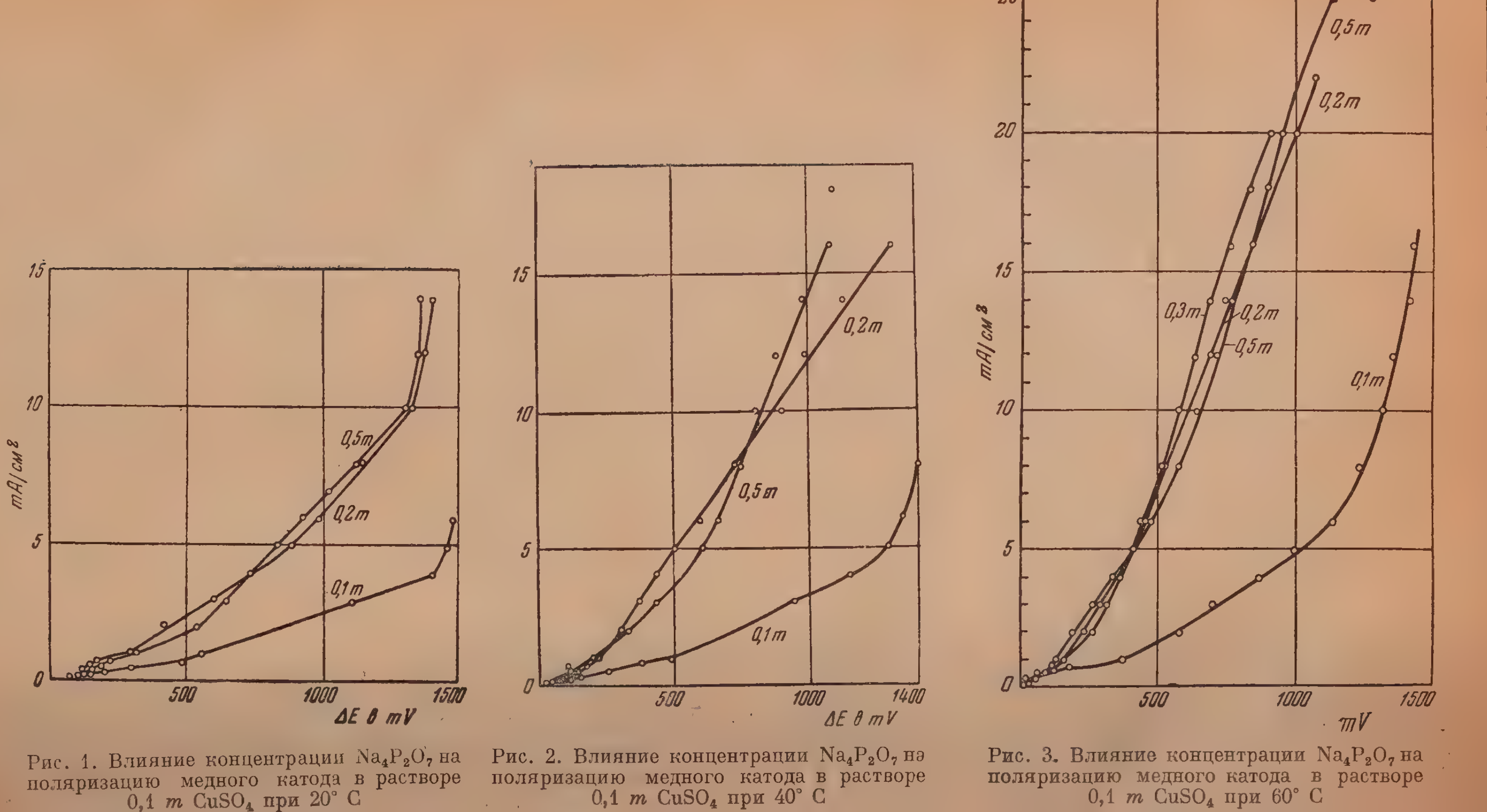


Рис. 1. Влияние концентрации $Na_4P_2O_7$ на поляризацию медного катода в растворе 0,1 *m* $CuSO_4$ при 20° С

Рис. 2. Влияние концентрации $Na_4P_2O_7$ на поляризацию медного катода в растворе 0,1 *m* $CuSO_4$ при 40° С

Рис. 3. Влияние концентрации $Na_4P_2O_7$ на поляризацию медного катода в растворе 0,1 *m* $CuSO_4$ при 60° С

при концентрации 0,1 m $Na_4P_2O_7$ в растворе 0,1 m $CuSO_4$ образуется осадок плохо растворимой соли $Cu_2P_2O_7$, в результате чего концентрация комплексных ионов меди и простых ионов меди наименьшая.

Влияние температуры

Зависимость поляризации ΔE от температуры для различных комплексных электролитов показана на рис. 1—4. Как видно из поляризационных кривых, влияние температуры значительно. С повышением температуры поляризация значительно снижается. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры увеличивается число активных молекул в электролите и также увеличивается скорость диффузии комплексных ионов меди к электроду. Эти факторы значительно снижают поляризацию. На рис. 7 приводится зависимость поляризации от температуры. Температурный коэффициент $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ при $I \approx \text{const}$, как видно из графиков, изменяется с изменением концентрации $Na_4P_2O_7$, плотности тока и температуры. Температурный коэффициент при увеличении концентрации $Na_4P_2O_7$ и плотности тока возрастает, а при увеличении температуры уменьшается.

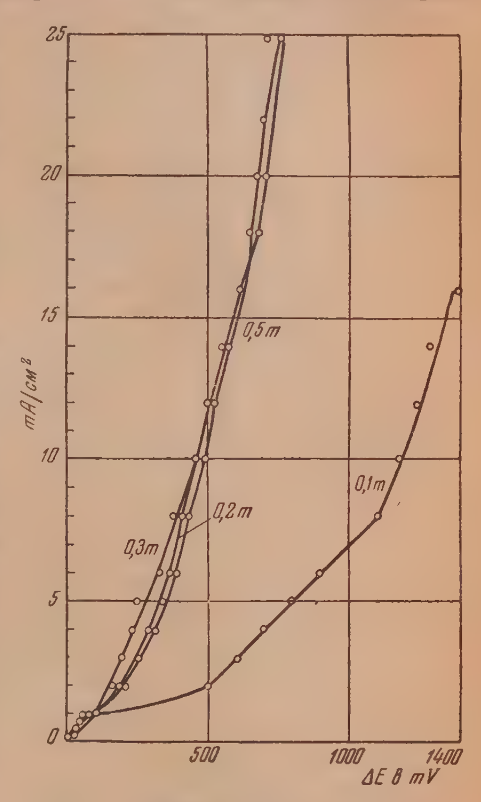


Рис. 4. Влияние концентрации $Na_4P_2O_7$ на поляризацию медного катода в растворе 0,1 m $CuSO_4$ при 80° С

Изучение влияния температуры на скорость электролиза позволяет установить тип поляризации и изучить механизм электролиза. Для этого целесообразно [2] применить следующее уравнение [1]

$$\lg I = \text{const} - \frac{A}{2{,}3RT},$$

где I — плотность тока, A — эффективная энергия активации.

Энергия активации может быть определена графически. Если откладывать $\lg I$ по оси ординат, а по оси абсцисс $\frac{1}{T}$, то наклон прямой даст $\frac{A}{2{,}3R}$. Так как наличие электрического поля у поляризованного электрода сказывается на энергии активации, необходимо проследить влияние температуры на скорость электрохимического процесса при условии равенства поляризации. В координатах $\lg I - \frac{1}{T}$ при постоянном потенциале $\Delta E = \text{const}$ наблюдается определенная линейная зависимость в довольно широком интервале потенциалов при электролитическом осаждении меди из растворов 0,1 m $CuSO_4$, содержащих $Na_4P_2O_7$. Как видно из приведенной зависимости $\lg I$ от $\frac{1}{T}$ на рис. 8, угол наклона прямых почти не меняется и мало зависит от концентрации $Na_4P_2O_7$ и поляризации. Вычисленные из угла наклона прямых величины энергии активации лежат в пре-

делах 2000—6000 кал. Необходимо отметить иное расположение прямых для электролитов с добавками этаноламинов и оксалата натрия, изученных нами и описанных в работе [1].

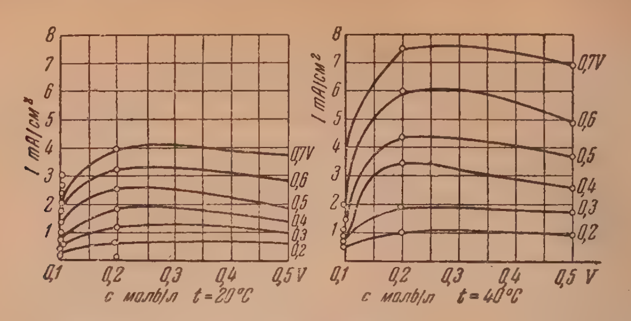


Рис. 5. Зависимость скорости катодного процесса (плотности тока) от концентрации $Na_4P_2O_7$ при $\Delta E=$ const при 40 и 60° С в растворе 0,1 m $CuSO_4$

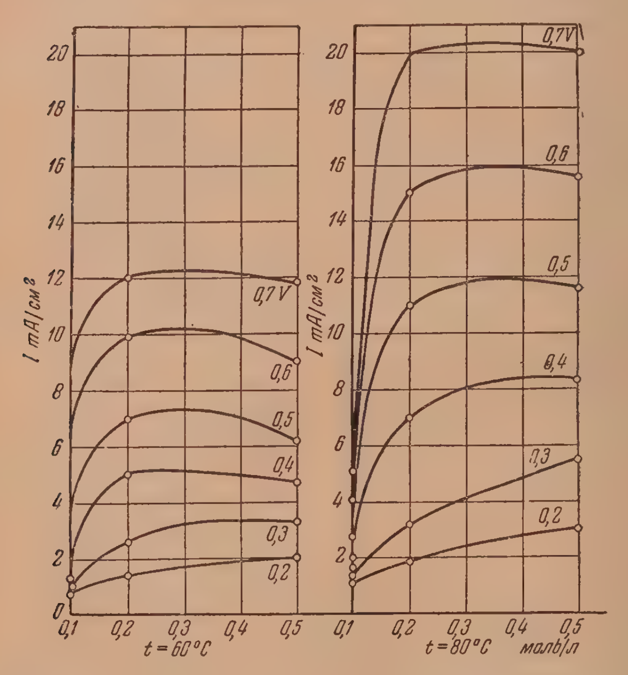


Рис. 6. Зависимость скорости катодного процесса (плотности тока) от концентрации $Na_4P_2O_7$ в растворе 0,1 m $CuSO_4$ при $\Delta E =$ const при t=60 и 80° С

Зависимость энергии активации от поляризации

На распад комплекса должна быть затрачена определенная работа A; этому распаду комплекса в той или иной степени способствует электрическая энергия поля электрода. Повышение поляризации сообщает дополнительную энергию для разложения комплексных ионов. Эту энергию можно подсчитать по уравнению:

$$A = A_0 - \alpha n \Delta E F,$$

где A_0 — необходимая энергия активации при $\Delta E = 0$; ΔE — величина потенциала поляризации на границе электрод — раствор; n — валентность иона; F — число Фарадея; α — коэффициент, выражающий эффективность действия приэлектродного поля на распад комплексного иона.

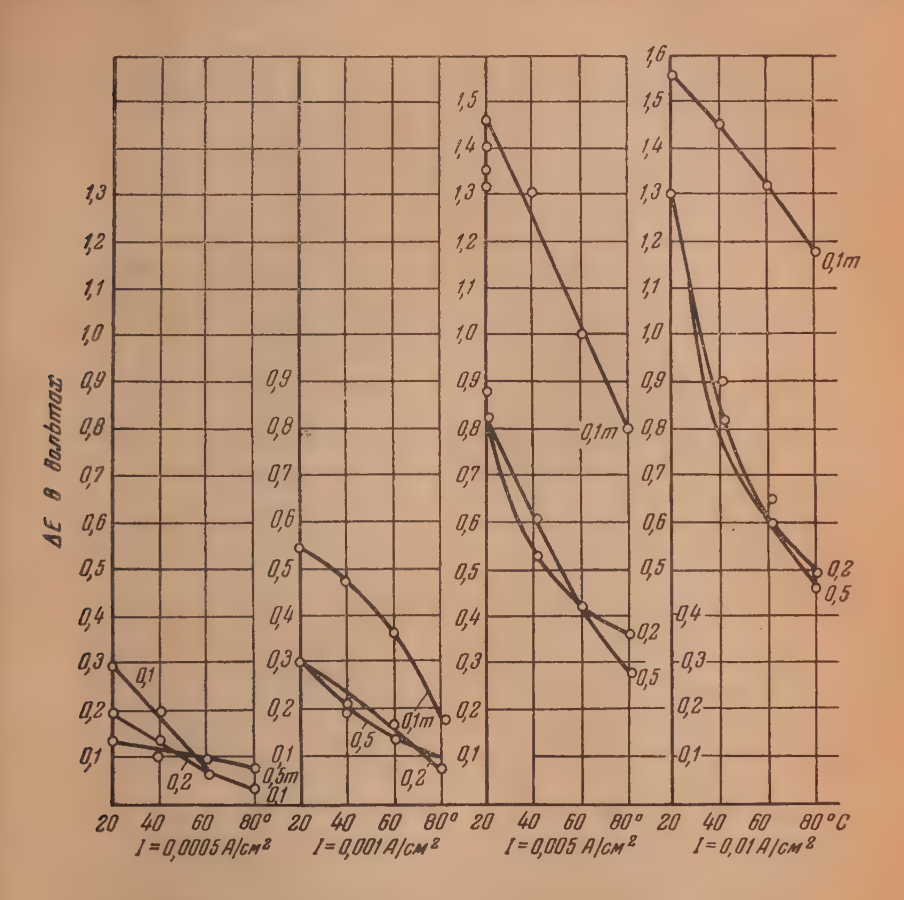


Рис. 7. Зависимость поляризации медного катода от температуры в растворе 0,1 m $CuSO_4$ + $Na_4P_2O_7$

Зависимость энергии активации от поляризации для электролитов 0,1 m $CuSO_4$, содержащих различные концентрации $Na_4P_2O_7$, представлена на рис. 9. Рассмотрение полученных данных приводит к заключению, что величина энергии активации почти не зависит от поляризации и находится в пределах 3000—6000 кал. Эта величина энергии активации находится в пределах значений, характерных для диффузионных процессов. Поэтому следует признать, что фактором, лимитирующим скорость электродного процесса, является скорость диффузии, т. е. проявляется концентрационная поляризация. Исходя из угла наклона кривых $A = f(\Delta E)$, можно получить величину энергии активации A_0 при поляризации $\Delta E = 0$ путем экстраполяции. Полученные таким образом величины A_0 помещены в табл. 1 и лежат в пределах 5000—5500 кал. Находя значение A_0 и величины A из экспериментальных данных, можно подсчитать значение коэффициента α, выражающего действие приэлектродного поля на распад комплексного иона. Полученные данные помещены в табл. 1.

Таблица 1

Электролит	pH*	ΔE, в вольтах	A в калориях	A_0 в калориях	Значение $\alpha = \frac{A_0 - A}{\Delta E n F}$
$0{,}1m$ $CuSO_4 + 0{,}5m$ $Na_4P_2O_7$	9,9	0,7	5800	5880	0,005
$0{,}1m$ $CuSO_4 + 0{,}3m$ $Na_4P_2O_7$	9,85	0,6	5500	5500	0,000
$0{,}1m$ $CuSO_4 + 0{,}2m$ $Na_4P_2O_7$	9,7	0,7	5450	5450	0,000

* Измерение pH производилось стеклянным электродом.

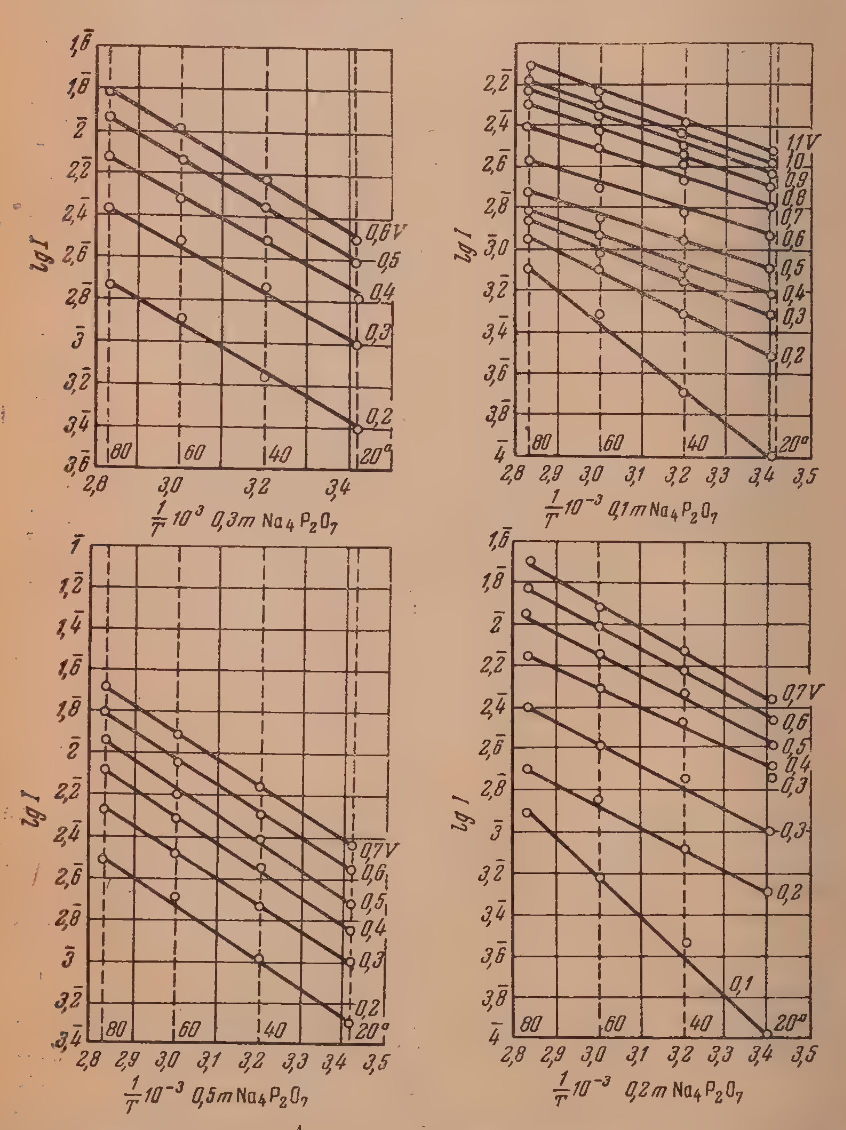


Рис. 8. Зависимость lg I от $\frac{1}{T}$ при постоянном потенциале для различных концентраций $Na_4P_2O_7$ в растворе 0,1 m $CuSO_4$

Зависимость энергии активации от концентрации $Na_4P_2O_7$

На рис. 10 даны кривые зависимости энергии активации от концентрации $A = f(c)$. При постоянных значениях поляризации ΔE=const с увеличением концентрации $Na_4P_2O_7$ наблюдается значительное увеличение энергии активации. Влияние возрастания концентрации Na_4P_2O на энергию активации сказывается следующим образом: с увеличением концентрации до 0,2 m энергия активации резко возрастает; с дальнейшим увеличением концентрации рост энергии активации замедляется. Необходимо отметить характерную особенность электролитов 0,1 m $CuSO_4$, содержащих $Na_4P_2O_7$, в отличие от ранее изученных [1]. Для них энергия активации лежит в пределах энергии активации диффузионного процесса и не выходит за этот предел даже при условии малого потенциала и высокой концентрации. Возрастание энергии активации с ростом концентрации $Na_4P_2O_7$ определяется изменением вязкости раствора. Кроме того, энергия активации не зависит от потенциала катода. Это говорит о том, что в изучаемых растворах пирофосфата на электроде наблюдается только одна концентрационная поляризация.

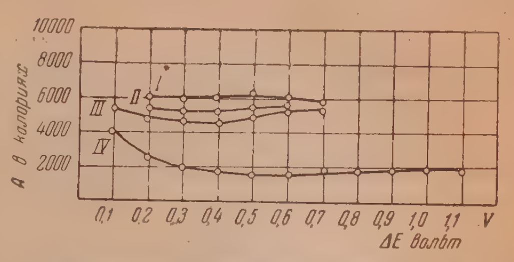


Рис. 9. Зависимость энергии активации от поляризации медного катода в растворе: I—0,1 m $CuSO_4$ + 0,5 m $Na_4P_2O_7$; II — 0,1 m $CuSO_4$ + + 0,3 m $Na_4P_2O_7$; III — 0,1 m $CuSO_4$+0,2 m $Na_4P_2O_7$; IV — 0,1 m $CuSO_4$ + 0,1 m $Na_4P_2O_7$

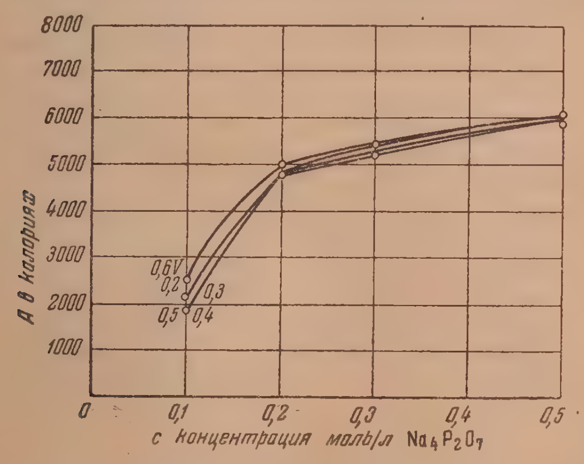


Рис. 10. Зависимость энергии активации от концентрации $Na_4P_2O_7$ в растворе 0,1 m $CuSO_4$

ВЫВОДЫ

1. Исследована поляризация при выделении меди на медном катоде из электролитов, содержащих 0,1 m $CuSO_4$+ пирофосфорнокислый натрий.

2. Установлено, что при добавке в электролит $Na_4P_2O_7$ происходит резкое торможение катодного процесса, сопровождающееся значительной поляризацией.

3. Установлено значительное влияние концентрации $Na_4P_2O_7$ на поляризацию. С увеличением концентрации $Na_4P_2O_7$ поляризация увеличивается.

4. Температурный коэффициент поляризации при увеличении концентрации $Na_4P_2O_7$ и плотности тока возрастает, а при увеличении температуры уменьшается.

5. Установленная линейная зависимость между логарифмом силы тока и обратной величиной температуры соблюдается в широком интервале поляризаций.

6. Установлено, что при разряде ионов меди из пирофосфорных комплексных электролитов наблюдается только концентрационная поляризация, и механизм катодного процесса не изменяется с изменением потенциала катода и концентрации $Na_4P_2O_7$. Лимитирующим процессом электролиза является диффузия. Эффективная энергия активации данного процесса лежит в пределах 3000—6000 кал.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
13.II.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Измайлов, С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 296, 1952.
2. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 883, 1950.
3. С. В. Горбачев и Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951; Н. П. Жук, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1948; Е. П. Старостенко, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1950; А. В. Измайлов, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1950.
4. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов Журн. физ. химии 25, 1384, 1951.

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

М. Г. Гоникберг и Л. Ф. Верещагин

Известно, что скорость цепной полимеризации и свойства полимеров определяются процессами инициирования материальных цепей, их роста и обрыва. Давление оказывает влияние на протекание этих процессов, обуславливая, при прочих равных условиях, рост скорости полимеризации и увеличение среднего молекулярного веса полимеров [1].

Стерн и Эйринг [2] предложили уравнение, связывающее константу скорости полимеризации k' с константами скорости инициирования, роста и обрыва материальных цепей:

$$k' = \frac{ck_4 k_3}{\left(c_w k_2 + \sum_i c_{b_i} k_{1_i}\right)}. \qquad (1)$$

Здесь c — концентрация мономера; k_4 — константа скорости инициирования цепей; k_3 — константа скорости роста цепи; c_w — «эффективная концентрация» молекул на стенке сосуда; k_2 — константа скорости обрыва цепей на стенке; c_{b_i} — концентрация различных примесей (ингибиторов), обрывающих цепи в объеме; k_{1_i} — константа скорости обрыва цепи в объеме. Авторы указывают, что влияние давления на скорость полимеризации проявляется через изменение отдельных констант, входящих в уравнение (1). По Стерну и Эйрингу можно принять величину k_4 практически не зависящей от давления и считать k_3 примерно пропорциональной давлению; зависимость k_1 и k_2 от давления соответствует изменению текучести. Авторы пытаются подтвердить это положение на примерах полимеризации изопрена при комнатной температуре и давлениях 2000—18 000 атм [3], а также изопрена и стирола при 150° и 1000—3000 атм [4]. По их расчетам знаменатель в уравнении (1) изменяется в первом случае $\sim p^{-3}$, а во втором $\sim p^{-1}$, что приближается к изменению текучести жидких органических соединений с ростом давления.

Нетрудно показать, однако, ошибочность такого рода расчетов. Она следует из того обстоятельства, что эти расчеты приводят к выводу о все ускоряющемся возрастании среднего молекулярного веса полимера с давлением. В уравнении (1) знаменатель характеризует скорость обрыва цепей. Мы можем, следовательно, написать для среднего молекулярного веса полимера

$$\overline{M} \sim \frac{k_3}{c_w k_2 + \sum_i c_{b_i} k_{1_i}}. \qquad (2)$$

Отсюда следует, что, согласно вышеизложенному, значение $\overline{M}$ пропорционально для первого рассматриваемого случая [3] — четвертой степени давления, а для второго [4] — квадрату давления. Между тем экспериментальными исследованиями [1,6] установлено, что рост среднего молекулярного веса полимера с давлением является гораздо более медленным, причем он замедляется с увеличением давления, а не наоборот, как это следовало бы из расчетов Стерна и Эйринга. При давлениях в несколько тысяч атмосфер дальнейшее увеличение давления весьма незначительно сказывается на величине молекулярного веса.

Ниже мы попытаемся дать объяснение наблюдающихся закономерностей цепной термической полимеризации под давлением и подтвердить это объяснение на примере полимеризации стирола, изученной при сверхвысоких давлениях П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинским и А. С. Семеновой [5], а также Джиллхэмом [6].

Общие положения

Если мы рассматриваем процесс цепной термической полимеризации органических соединений при отсутствии специальных катализаторов и при максимально возможном удалении кислорода воздуха, то естественно

предположить, что каждый из определяющих скорость полимеризаци процессов — инициирование цепей, их рост и обрыв — связаны с необхо димостью столкновения и химического взаимодействия либо двух моно мерных молекул, либо мономера с радикалом, либо, наконец, двух ради калов [7]. Кроме того, обрыв растущей цепи полимера, очевидно, може происходить и на стенках сосуда, а также в объеме при столкновения с молекулами веществ, являющихся примесями.

Рассмотрим вначале процесс цепной полимеризации, исключив дей ствие стенок и примесей. Будем считать, что при инициировании цепей их росте и обрыве реагирующие молекулы (радикалы) вначале обра зуют активированный комплекс. Согласно теории переходного состояния влияние давления на константу скорости реакции k выражается урав нением:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta v^{\neq}}{RT}, \qquad (3$$

где $\Delta v^{\neq}$ — изменение объема при образовании 1 моля активированног комплекса из исходных компонентов. Ранее нами было показано [8,9], чт это изменение объема в реакциях присоединения весьма близко по свое величине к общему изменению объема Δv при реакции, т. е. к разност молярных объемов продукта реакции и исходных компонентов. Посколь Δv при реакциях присоединения отрицательно, скорость таких реакций согласно (3), должна быстро возрастать с увеличением давления.

Нетрудно показать, что значение Δv в первом приближении одинак во как в случае соединения двух мономерных молекул (или радикало в активированный комплекс, так и при образовании такого комплекса и молекул (радикалов) мономера и полимера (или двух полимерных ради калов). Для этого достаточно допустить аддитивность молярных объемо мономерных звеньев полимерной цепи; такая приближенная аддитивност в действительности имеет место, как это будет ниже показано на приме ре стирола. Отсюда следует вывод, что давление в одинаковой степен ускоряет как процесс инициирования цепей, так и их рост (представляю щий собой быструю последовательность присоединений мономерных моле кул) и обрыв*.

Из данных по кинетике полимеризации стирола [5,6] можно сделат общее заключение, что после некоторого индукционного периода сумма ная скорость реакции полимеризации, измеряемая убылью мономера в еди ницу времени $\left(\frac{dx}{dt}\right)$, остается постоянной, пока не будут достигнут концентрации полимера, превышающие 50%; в конце полимеризации наблю дается быстрое замедление ее скорости. Это обстоятельство позволяет ра сматривать полимеризацию в ее начальной стадии (до $x = 0{,}5$) как реакци нулевого порядка. Тогда константа скорости полимеризации

$$k_0 \sim \frac{k_1 k_2}{k_3}, \qquad ($$

где k_1 и k_2 — константы скорости реакций инициирования и роста цеп k_3 — константа реакции обрыва, обусловленной дезактивирующими стол новениями растущих полимерных цепей с молекулами (радикалами) м номера или полимера. Из сказанного выше следует:

$$\left(\frac{\partial \ln k_0}{\partial p}\right)_T \cong -\frac{\Delta v}{RT}, \qquad ($$

* При пренебрежении действием стенок сосуда и примесей, а также иных фа торов, обуславливающих рост среднего молекулярного веса полимера с увелич нием давления.

где Δv — изменение объема при образовании 1 моля димера из 2 молей мономера.

Введем теперь в (5) член s, отражающий изменение молекулярного веса с давлением и связанный с действием стенок сосуда и примесей, а также, возможно, и иных, до настоящего времени не исследованных факторов, также обуславливающих обрыв цепей. В настоящей работе мы не останавливаемся на детальном рассмотрении этого члена и его зависимости от давления. Укажем лишь, что он, несомненно, является, в частности, функцией вязкости. Подтверждением этого является установленное влияние вязкости среды на средний молекулярный вес полимеров [10]. Весьма характерно также, что по данным Джиллхэма [6], рост среднего молекулярного веса полистирола с давлением при эмульсионной полимеризации (в воде) значительно меньше, чем при блочной полимеризации. Это, возможно, объясняется аномально медленным ростом вязкости воды с увеличением давления.

В настоящее время нет оснований сомневаться в допустимости выделения всех факторов, обуславливающих изменение молекулярного веса с давлением, в отдельный член, входящий в уравнение (5). Таким образом

$$k_0 \sim \frac{k_1 k_2}{k_3 s}, \tag{6}$$

$$s = \frac{\overline{M}_0}{\overline{M}}, \tag{7}$$

где $\overline{M}_0$ — средний молекулярный вес полимера при давлении полимеризации, равном 1 атм:

$$k_0' = k_0 \frac{\overline{M}_0}{\overline{M}} \sim \frac{k_1 k_2}{k_3}, \tag{8}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k_0'}{\partial p}\right)_T \cong -\frac{\Delta v}{RT}. \tag{9}$$

Уравнение (9) может служить для количественной проверки развитых положений на конкретном экспериментальном материале.

Полимеризация стирола под давлением

В работе П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинского и А. С. Семеновой [5] исследовано влияние давления на кинетику полимеризации стирола при давлениях до 6000 кг/см² в интервале температур 62—132° С при помощи дилатометрической методики. Авторы также определили величины усадки w, вызванной превращением 1 моля мономера в полимер, и исследовали молекулярные веса полученных полимеров. Ими было установлено сильное ускоряющее действие давления на процесс полимеризации стирола. Однако авторам не удалось установить изменения среднего молекулярного веса полимеров с давлением.

В работе Джиллхэма [6] исследовано влияние давления на кинетику полимеризации стирола при 100° С и давлениях до 4000 атм (блочная полимеризация) и 3000 атм (эмульсионная полимеризация). При этом автором обнаружено увеличение удельной вязкости 0,1% раствора полистирола на 55% при увеличении давления с 1 до 3000 атм при обычной полимеризации и на 20% — при эмульсионной полимеризации. Следует отметить, что последние данные находятся в соответствии с данными Л. Ф. Верещагина, В. А. Деревицкой и З. А. Роговина [1] об увеличении среднего молекулярного веса полимера метилметакрилата с ростом давления при полимеризации.

Рассмотрение методики работы П. П. Кобеко с сотр. показывает, что она не обеспечивала изотермического протекания процесса полимеризации. Между тем в настоящее время можно считать твердо установленным [1,6], что изотермическое проведение полимеризации является решающим условием для получения правильных данных о кинетике процесса и молекулярных весах полимеров.

При последующих расчетах мы пользовались данными об усадке w из работы П. П. Кобеко с сотр. [5], а кинетическими данными и средними молекулярными весами полимеров — из работы Джиллхэма [6]. Следует, однако, отметить, что кинетические кривые Джиллхэма, особенно для эмульсионной полимеризации стирола, основаны на незначительном числе экспериментальных точек и безусловно нуждаются в уточнении.

Вначале докажем постоянство величины Δv для любой ступени полимеризации стирола. Если это положение верно, то

$$v_n = (n-1)\,v_2 - (n-2)\,v_1, \tag{10}$$

где n — степень полимеризации

Отсюда

$$\frac{1}{\underset{(n\to\infty)}{d_n}} = \frac{2\,d_1 - d_2}{d_1\,d_2}, \tag{11}$$

где d — удельные веса;

$$w = M_1\left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_n}\right) = \frac{2M_1\,(d_2 - d_1)}{d_1\,d_2}, \tag{12}$$

где M_1 — молекулярный вес мономера.

С другой стороны, легко показать, что

$$\Delta v = \frac{2M_1\,(d_2 - d_1)}{d_1\,d_2}. \tag{13}$$

Таким образом

$$w = \Delta v. \tag{14}$$

Равенство (14) позволяет проверить справедливость (10).

По имеющимся данным [5], w для стирола составляет при $p = 1$ атм величину —23 см³/моль.

Теперь следует вычислить Δv из данных о плотностях стирола и дистирола (2,4-дифенилбутена-1). В литературе имеются данные [11] о плотностях стирола, 1,2-дифенилбутена-1 и 1,4-дифенилбутена-1. Из них мы получаем значения Δv, равные соответственно —23,6 и —24,3 см³/моль при 15—20° С. Таким образом полученное совпадение значений w и Δv вполне удовлетворительно; оно подтверждает постоянство величины Δv в процессе полимеризации и показывает весьма удобный способ ее определения по плотностям полимера (с высоким значением n) и мономера.

В табл. 1 приведены результаты расчета изменения k_0' с давлением для блочной полимеризации стирола при 100° С, сопоставленные с соответствующими величинами, рассчитанными из экспериментальных данных Джиллхэма.

1, 2 и 3-й столбцы таблицы воспроизводят экспериментальные данные Джиллхэма, 4-й столбец — средние молекулярные веса полимеров, рассчитанные из данных 3-го столбца по формуле

$$[\eta] = K\overline{M}^{\alpha}, \tag{15}$$

где значение $[\eta]$ принято равным η_{sp}/c, $K = 1{,}12\cdot10^{-4}$, $\alpha = 0{,}73$ (см. [12]).

В 5-м столбце таблицы даны значения $[k_0']_{эксп}$, вычисленные из данных о k_0 (2-й столбец) и $\overline{M}$ (4-й столбец), причем

$$[k_0'] = \frac{(k_0')_p}{(k_0')_{1\,атм}}.$$

В 6-м столбце таблицы приведены результаты расчета (по данным о величине усадки w [5]) правой части уравнения:

$$\ln [k_0'] = -\frac{1}{RT}\int_1^p \Delta v\, dp, \qquad (16)$$

являющегося решением (9).

Наконец, в 6-м столбце даны вычисленные по (16) значения $[k_0']_{выч.}$.

Сопоставление значений $[k_0']_{эксп.}$ и $[k_0']_{выч.}$ показывает достаточно удовлетворительную сходимость при давлениях 2000, 3000 и 4000 атм.

Таблица 1

Влияние давления на процесс блочной полимеризации стирола при 100°С

p атм	k_0 % превр. час	η_{sp}/c 0,1% в $CHCl_3$	$\overline{M}\cdot 10^{-5}$	$[k'_0]_{эксп}$	$-\frac{1}{RT}\int_1^p \Delta v dp$	$[k_0']_{выч}$
1	2	3	4	5	6	7
1	3,40	1,49	4,46	1	0,0	1
1000	5,06	2,00	6,69	1,0	0,657	1,93
2000	15,9	2,09	7,10	2,93	1,18	3,25
3000	34,3	2,34	8,28	5,42	1,65	5,22
4000	50,0	2,52	9,18	7,13	2,09	8,16

Расчет $[k_0']_{эксп.}$ по данным Джиллхэма о кинетике эмульсионной полимеризации приводит к результатам, несколько превышающим значения $[k_0']_{выч}$. Однако мы не приводим этих данных, так как они получены на совершенно недостаточном экспериментальном материале (иногда всего по двум точкам).

Приведенные в табл. 1 данные позволяют сделать заключение о возможности приближенного расчета изменения константы скорости полимеризации с ростом давления по величинам сжимаемости мономера и полимера (или усадки при полимеризации).

Обсуждение результатов

Изложенные в предыдущем разделе расчеты подтверждают применимость высказанных нами общих положений к имеющемуся, хотя и весьма скудному, экспериментальному материалу по кинетике термической цепной полимеризации при высоких давлениях. Однако эти общие положения могут иметь значение и для разъяснения механизма полимеризации при обычном давлении.

Если правильно сделанное нами предположение о близости изменений объема $\Delta v^{\neq}$ при образовании активированных комплексов при процессах инициирования, роста и обрыва цепей, то естественно допустить и бли-

зость изменений энтропий $\Delta S^{\neq}$ при образовании активированных комплексов в этих процессах. Правильность такого допущения свидетельствовала бы о близости строения указанных активированных комплексов.

В работе П. П. Кобеко и сотр. [5] было показано, что при $T \to \infty$ значение $\lg \overline{M}$ стремится к нулю. Как справедливо указывают названные авторы, это обстоятельство свидетельствует о близости значений констант A в уравнениях Аррениуса для процессов роста и обрыва цепей. Однако они делают из этого необоснованный вывод о том, что реакции роста и обрыва цепей, будучи близкими по своей природе, являются «нормальными» реакциями (характеризующимися небольшими значениями $\Delta S^{\neq}$), а реакция инициирования цепей — «медленной» реакцией (с большим отрицательным значением $\Delta S^{\neq}$). В действительности близость значений константы A вовсе не свидетельствует о «нормальности» рассматриваемых реакций. Она означает лишь близость значений $\Delta S^{\neq}$, ибо, как известно, согласно теории переходного состояния

$$A = e\left(\frac{kT}{h}\right) e^{\Delta S^{\neq}/R}. \tag{17}$$

Мы полагаем, что близость констант A в реакциях роста и обрыва цепей и близость значений $\Delta v^{\neq}$ для роста, обрыва и инициирования цепей делают вероятным аналогичное строение активированных комплексов во всех этих трех процессах, лежащих в основе термической полимеризации.

Выводы

1. Дана критика уравнения скорости реакций полимеризации, предложенного Стерном и Эйрингом.

2. Предложено уравнение, выражающее зависимость скорости полимеризации от давления, и показана применимость этого уравнения к экспериментальным данным по термической полимеризации стирола при высоких давлениях.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
13. II. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Верещагин, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Журн. физ. химии, **21**, 233, 1947.
2. A. E. Stearn, H. Eyring, Chem. Rev., **29**, 509, 1941.
3. J. B. Conant, C. O. Tongberg, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 1659, 1930; J. B. Conant, W. R. Peterson, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 628, 1932.
4. G. Tammann, A. Pape, Z. anorg. Chem., 211, 113, 1931.
5. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, А. С. Семенова, Журн. физ. химии, **24**, 345, 415, 1950.
6. R. C. Gillham, Trans. Farad. Soc., **56**, 497, 1950.
7. В. В. Воеводский, В. Н. Кондратьев, Усп. химии, **19**, 673, 1950.
8. М. Г. Гоникберг, Г. С. Повх, Журн. физ. химии, **23**, 383, 1949.
9. М. Г. Гоникберг, Л. Ф. Верещагин, Журн. физ. химии, **23**, 1447, 1949.
10. З. А. Роговин, А. А. Цаплина, Журн. прикл. химии, **20**, 875, 1947.
11. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 1947.
12. C. E. H. Bawn, R. F. J. Freeman, A. R. Kamaliddin, Trans. Farad. Soc., **46**, 1107, 1950.

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭНЕРГИЮ РАСТВОРОВ

В. Д. Пономарев и Г. С. Бергер

Вопрос о влиянии искривления поверхности на значение удельной поверхностной энергии еще недостаточно изучен.

После того как Шерешевский [1] обнаружил, что поверхностное натяжение σ жидкости в узких капиллярах не остается постоянным, Кубелька [2] построил теорию адсорбции газов на твердой поверхности, сведя адсорбцию к конденсации газа в микропорах. При этом он использовал уравнение Кельвина, в котором считал σ переменной, изменяющейся от размера пор, т. е. их кривизны.

Американская школа скептически отнеслась к выводам Кубельки. Брунауэр [3] безосновательно считает выводы Кубельки безуспешными.

Иной точки зрения придерживаются советские исследователи. Они, не затрагивая вопроса о теории адсорбции, дали однозначное решение о зависимости σ от радиуса кривизны.

В 1936 г. С. В. Горбачев [4] дал геометрический вывод зависимости поверхностной энергии от радиуса кривизны поверхности чистой жидкости в виде:

$$\sigma_r^0 = \sigma_0^0\left(1 + K_\Gamma \frac{r_\text{м}}{r_\text{к}}\right), \tag{1}$$

где σ_r^0 — удельная поверхностная энергия искривленной границы раздела чистой жидкости; индекс у σ внизу обозначает кривизну; вверху — концентрацию раствора; σ_0^0 — то же для плоской поверхности; K_Γ — постоянная, уравнения Горбачева, $r_\text{м}$ — радиус молекул поверхностного слоя и $r_\text{к}$ — радиус кривизны.

Из уравнения С. В. Горбачева следует, что значительные отклонения σ_r^0 от σ_0^0 наступают при $K_\Gamma r_\text{м}$, сравнимом с $r_\text{к}$. Учитывая малую величину $r_\text{м}$, можно сделать вывод, что уравнение С. В. Горбачева применимо для чрезвычайно тонкодисперсных систем.

В 1949 г. В. М. Мартынов [5] термодинамически вывел зависимость σ_r^0 от $r_\text{к}$ в несколько ином виде:

$$\sigma_r^0 = \sigma_0^0 \frac{r_\text{к}}{r_\text{к} - 2A\delta}, \tag{2}$$

где $A = 1 - \frac{\rho_\text{п}}{\rho_\text{о}}$ ($\rho_{\text{п, о}}$ — плотности поверхностного слоя и объемной фазы); δ — толщина поверхностного слоя.

Уравнение В. М. Мартынова приводится к виду, данному С. В. Горбачевым, после разложения множителя $\frac{r_\text{к}}{r_\text{к} - 2A\delta}$ в ряд по степеням $\frac{2A\delta}{r_\text{к}}$ и после отбрасывания членов в степени 2 и больше:

$$\sigma_r^0 = \sigma_0^0\left(1 + \frac{2A\delta}{r_\text{к}}\right). \tag{3}$$

Для растворов функция $\frac{d\sigma}{dr_{\text{к}}}$ может быть выведена сочетанием двух уравнений: Кельвина и Шишковского или Кельвина и Гиббса.

По Кельвину:

$$\frac{dc}{dr_{\text{к}}} = \frac{2\sigma_0^c Mc}{\rho RT r_{\text{к}}^2}, \tag{4}$$

где $\frac{dc}{dr_{\text{к}}}$ — изменение концентрации адсорбированного вещества в поверхностном слое с изменением радиуса кривизны поверхности; M — молекулярный вес адсорбированного вещества; ρ — его плотность, c — его концентрация в растворе.

По Гиббсу:

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{mRT}{c}, \tag{5}$$

где $\frac{d\sigma}{dc}$ — изменение поверхностной энергии с изменением концентрации растворенного вещества, m — количество молей вещества, адсорбированных на 1 см^2 поверхности.

По Шишковскому:

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{ab}{bc+1}, \tag{6}$$

где a и b — константы Шишковского. Так как $a \approx \Gamma RT$, то при адсорбционном насыщении $[m = \Gamma]$ два последних уравнения становятся тождественными [при $bc \gg 1$].

Сочетая (4) и (5), получаем

$$\frac{d\sigma}{dr_{\text{к}}} = -\frac{2\sigma_0^c Mm}{\rho r_{\text{к}}^2}. \tag{7}$$

Аналогично из (4) и (6) следует, что

$$\frac{d\sigma}{dr_{\text{к}}} = -\frac{2\sigma_0^c Mabc}{\rho RT(bc+1) r_{\text{к}}^2}. \tag{8}$$

При постоянной концентрации растворенного вещества интегрирование уравнений (7) и (8) дает

$$\sigma_r^c = \sigma_0^c\left(1 + \frac{2Mm}{\rho r_{\text{к}}}\right); \tag{9}$$

$$\sigma_r^c = \sigma_0^c\left[1 + \frac{2Mabc}{\rho RT(bc+1) r_{\text{к}}}\right]. \tag{10}$$

При $bc \gg 1$ уравнение (10) может быть упрощено:

$$\sigma_r^c = \sigma_0^c\left(1 + \frac{2Ma}{\rho RT r_{\text{к}}}\right), \tag{11}$$

или при $bc \ll 1$:

$$\sigma_r^c = \sigma_0^c\left(1 + \frac{2Mabc}{\rho RT r_{\text{к}}}\right), \tag{12}$$

Приведенные уравнения (1), (3), (9) и (10), выведенные различными авторами разными путями, одинаково передают зависимость σ_r от $r_{\text{к}}$.

Уравнения (1) и (3) справедливы для искривленной поверхности чистой жидкости *. Уравнения (9) и (10) выведены для растворов.

Из уравнений следует, что увеличение толщины поверхностного слоя в чистых жидкостях и в растворах увеличивает отклонение σ_r от σ_0 при постоянном значении $r_к$.

В чистой жидкости толщина поверхностного слоя определяется размерами молекул этой жидкости [уравнение (1)]. В растворах толщина поверхностного слоя определяется размерами молекул растворенного вещества.

Сочетая уравнения (3) и (9), можно выразить величину δ:

$$\delta = \frac{M\Gamma}{\rho A} \qquad (13)$$

(для растворов с насыщенной поверхностью $m = \Gamma$).

Уравнение (13) позволяет рассчитать толщину поверхностного слоя, если известны молекулярный вес и плотность растворенного вещества, концентрация адсорбционного насыщения и величина A. Значение A с достаточной точностью может быть принято равным единице. Это означает, что $\rho_п \ll \rho_0$. Поскольку для ряда поверхностно-активных веществ $\Gamma = 5 \div 6 \cdot 10^{-10}$ моль/см², такое допущение не должно привести к значительным ошибкам.

В состоянии адсорбционного насыщения молекулы поверхностно-активного вещества ориентируются нормально к поверхности, и толщина поверхностного слоя характеризуется осевой длиной этих молекул. Поэтому совпадение расчетного значения δ с величиной осевой длины молекулы $l_м$ должно явиться критерием справедливости уравнения (13).

В табл. 1 приведено сопоставление δ с $l_м$. Величины $l_м$ заимствованы нами из работы П. А. Ребиндера [6].

Как видно из табл. 1, совпадение δ и $l_м$ для ряда веществ практически полное. По данным табл. 1 толщина поверхностного слоя для водных растворов поверхностно-активных веществ лежит в пределах $5 \div 8$ Å. Значение δ для водных растворов, равное по Ленгмюру 6,5 Å, является, таким образом, среднеарифметической величиной.

Одновременно уравнение (13) позволяет по известной осевой длине молекулы $l_м$ или равной ей при адсорбционном насыщении δ рассчитать молекулярный вес растворенного вещества.

Сопоставление расчетных молекулярных весов с истинными значениями приведено в табл. 2. Максимальное отклонение расчетных величин от истинных значений не превышает 1,99%.

В табл. 1 рассчитаны величины «критических» радиусов кривизны $r_к^{кр}$. При этих и меньших значениях $r_к$ величина $\frac{\sigma_r^c - \sigma_0^c}{\sigma_0^c} \cdot 100$ составляет более 5%.

Значения критических радиусов кривизны лежат в пределах, характерных для коллоидных растворов ($2r = 450 - 650$ Å). Для этих растворов расчеты до сего времени ведутся без учета меняющихся значений σ. В этом смысле представляет интерес использование уравнений (9) и (10) для уточнения условий адсорбционного равновесия в коллоидных системах.

---

* В. М. Мартыновым выведено уравнение для границы раздела двух несмешивающихся жидкостей в виде, аналогичном уравнению (2):

$$\sigma_r^0 = \sigma_0^0 \frac{r_к}{r_к - 2(A_1\delta_1 + A_2\delta_2)},$$

где индексы у A и δ относятся к жидкостям 1 и 2.

Таблица 1

Растворенное вещество	Молекулярный вес	Плотность растворенного вещества	Г, моль/см² × 10¹⁰	δ, Å	Осевая длина молекулы раств. вещества, Å	Отклонение абсол.	Отклонение относит. %	Критическое значение $r_к$, Å
Фенол	94,10	1,071	6,0	5,27	5,31	—0,04	0,76	210,8
м-Крезол	108,13	1,035	5,5	5,75	5,76	—0,01	0,17	230,0
Анилин	93,12	1,022	6,5	5,92	6,04	—0,12	2,03	236,8
о-Толуидин	107,15	0,998	6,0	6,44	6,42	+0,02	0,31	257,6
м-Толуидин	107,15	0,989	6,0	6,50	6,42	+0,08	1,25	260,0
н.-Бутиловый спирт	74,12	0,819	5,6	5,07	5,16	—0,09	1,77	202,8
Изоамиловый спирт	88,15	0,817	5,6	6,04	6,10	—0,06	0,99	241,6
н.-Масляная кислота	88,10	0,959	5,5	5,05	5,03	+0,02	0,40	202,0
н.-Валериановая кислота	102,13	0,942	5,5	5,96	6,02	—0,06	1,01	238,4
н.-Капроновая кислота	116,15	0,929	5,5	6,88	6,90	—0,02	0,29	275,2
н.-Гептиловая кислота	130,18	0,922	5,8	8,19	8,03	+0,16	1,99	327,6

Таблица 2

Растворенное вещество	Молекулярный вес	Расчетное значение *M*	Δ *M* абсол.	Δ *M* относит. в %
Фенол	94,10	94,78	+0,68	0,72
м-Крезол	108,13	108,39	+0,26	0,24
Анилин	93,12	94,97	+1,85	1,99
о-Толуидин	107,15	106,79	—0,36	0,34
м-Толуидин	107,15	105,83	—1,32	1,25
н.-Бутиловый спирт	74,12	75,46	+1,34	1,81
Изоамиловый спирт	88,15	88,99	+0,84	0,95
н.-Масляная кислота	88,10	87,70	—0,40	0,46
н.-Валериановая кислота	102,13	103,10	+0,97	0,95
н.-Капроновая кислота	116,15	116,55	+0,40	0,34
н.-Гептиловая кислота	130,18	127,65	—2,53	1,98

Выводы

1. Выведены уравнения зависимости σ от радиуса кривизны поверхности растворов (9) и (10).

2. Справедливость выведенного уравнения (9) подтверждена сопоставлением расчетной толщины поверхностного слоя растворов ряда веществ с осевой длиной молекулы растворенного вещества (табл. 1) и расчетного молекулярного веса с истинным (табл. 2).

3. Рассчитано, что относительное отклонение значений σ_r от σ_0 превышает 5% для дисперсных систем с размерами частиц дисперсной фазы до $2r = 650$ Å

Поступила
26. II. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Shereshefsky, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 2966, 1928.
2. P. Kubelka, Z. Elektrochem., 37, 637, 1931.
3. P. Kubelka, Kolloid.-Z., 55, 129, 1931, 58, 189, 1932.
4. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, т. 1, Гос. издат. иностр., литерат., 1948.
5. С. В. Горбачев, Изв. АН СССР, сер. химич., вып. 5, 343, 1936.
6. В. М. Мартынов, Журн. физ. химии, 23, 278, 1949.
7. П. А. Ребиндер, с сотр., Исследования в области поверхностных явлений, ОНТИ, 1936, стр. 136.

ОЗОН КАК КАТОДНЫЙ ДЕПОЛЯРИЗАТОР В ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Н. Д. Томашов и А. З. Валиулина

Наибольшее значение в практике коррозии имеет реакция с использованием в качестве деполяризатора кислорода воздуха. Почти все процессы коррозии технических металлов как в нейтральных электролитах, так и в атмосферных условиях, а также многие процессы растворения металлов в слабокислых средах в присутствии кислорода идут в основном, за счет катодного процесса ионизации кислорода [1, 2]. Настоящее исследование поставлено с целью выяснения роли озона в коррозионных процессах. Озон является активным окислителем, возникающим во многих природных условиях. Замечено, что многие коррозионные процессы в природных условиях протекают более быстро, чем в аналогичных условиях в лаборатории. К таким процессам относится, например, коррозия металлов в морской воде. Можно полагать, что такое ускорение природных коррозионных процессов обязано именно катодному деполяризующему действию озона. Работа современных высоковольтных установок связана с образованием озона в окружающей их атмосфере. Поэтому установление механизма влияния озона на коррозию металлов, а следовательно, на коррозию конструкций и аппаратуры, работающих в озонированной атмосфере, представляет практический интерес.

В атмосферном воздухе озон находится в очень небольших количествах. Обычно воздух городов и жилых домов, а также всюду, где присутствуют легко окисляющиеся органические вещества, почти не содержит озона.

В природных условиях озон образуется благодаря электрическому разряду облаков и действию ультрафиолетового излучения солнца на атмосферный кислород. Спектроскопические наблюдения показали, что озон является постоянной составной частью верхних слоев атмосферы, где он присутствует в бóльших количествах, чем вблизи уровня моря. Озон, образованный в верхних слоях атмосферы, разлагается в нижних слоях окисляющимися веществами. Озон обнаружен в воде некоторых родниковых источников. Предполагается, что O_3 образуется также благодаря действию радиоактивных горных пород, аутоокислению карбонатов двухвалентного железа или взаимодействию минералов, содержащих фтор в виде включений, со следами влаги воздуха [3].

Установлено, что при комнатной температуре и атмосферном давлении при содержании в озонированном кислороде 7—8% O_3 в литре воды растворяется приблизительно 0,02 г озона по весу или 10 мл по объему [4]. Впоследствии было обнаружено, что при этом происходит его частичное разложение. Растворимость озона в электролитах типа $NaCl$ или $MgCl_2$ во многих случаях больше, чем в воде, и растворы более стабильны [3].

Л. И. Каштанов и О. Н. Олещук [5] определили, что по мере повышения концентрации серной кислоты в воде растворимость O_3 сначала (до 5% H_2SO_4) растет, затем, при дальнейшем росте концентрации кислоты, растворимость заметно снижается, и при концентрации выше 30% она делается меньшей, чем в чистой воде.

В слабощелочных растворах растворимость озона мала и в концентрированной щелочи O_3 быстро разлагается.

При обыкновенной температуре O_3 медленно и самопроизвольно переходит в обычный кислород, причем превращение это сопровождается значительным выделением энергии. Скорость самопроизвольного распада O_3 в озонированном кислороде растет с ростом концентрации O_3 и с уменьшением давления. Разложение O_3 легко протекает в присутствии следов NO_2, Cl_2, P_2O_5, а также при простом контакте с некоторыми каталитическими агентами: платина, серебряная фольга, редкие земли, свинец, никель, кобальт, окиси Fe, Ag, Cu, Mn и др. Озон является энергичным окислителем, и все бесчисленные реакции его основаны именно на этом свойстве. Так называемое окислительное число O_3 может быть различным в зависимости от того, сколько атомов кислорода отдается окисляющемуся веществу. С одной стороны, возможно присоединение всей молекулы O_3 к окисляющемуся веществу и образование озонидов; с другой стороны, окисляющееся вещество может отнять атом кислорода от молекулы O_3 и остав-

шиеся два атома образуют молекулу газообразного кислорода. Более сложные реакции являются, вероятно, результатом комбинации этих двух.

Все металлы, за исключением золота и платиновой группы, легко окисляются влажным озоном [3]. Хромистое железо, содержащее 25% Cr, устойчиво в присутствии озона и применяется для химических аппаратов, работающих в атмосфере озона.

Известно также, что присутствие влаги значительно ускоряет коррозию металлов в озонированной атмосфере. При температурах порядка 50—150° C обнаруживается заметное различие в поведении металлов (Ag, Hg, Cu, Pb, Sn и Ni) в озонированной и неозонированной атмосфере, которая исчезает при повышении температуры до 400—500° C. Закономерности роста пленок на различных металлах изучались посредством оптического метода [6]. Было показано, что, как правило, скорость окисления во влажном озоне больше, чем в сухом. Отчасти это объясняется каталитическим действием воды при разложении озона. С другой стороны, известно, что вообще коррозия во влажных атмосферах более интенсивна по причине возможности развития электрохимического механизма коррозии [7]. Даже на аустенитной нержавеющей стали, которая обычно устойчива во влажной атмосфере, в присутствии озона появляются следы коррозии [6]. На серебре во влажной атмосфере в присутствии озона образуется гидроокись серебра, не предохраняющая металл от дальнейшей коррозии. На меди рост пленки первоначально следует параболическому закону, но затем скорость коррозии увеличивается, что указывает на образование более пористой, рыхлой пленки. Рост пленки на цинке подчиняется линейному закону. Таким образом, имеющиеся литературные данные касаются взаимодействия главным образом газообразного озона с металлами, в основном с качественной стороны, и не дают представления о механизме влияния озона на коррозионные процессы в электролитах.

Метод исследования

Из современных методов изучения кинетики и механизма коррозионных процессов электрохимической коррозии наиболее важным является исследование катодных и анодных поляризационных кривых в различных условиях коррозии [1, 2]. В настоящей работе для выяснения кинетики электродного процесса катодной деполяризации озоном исследовались катодные поляризационные кривые.

В качестве электролита применялся 0,5 *N* раствор NaCl, забуферированный добавлением карбоната и бикарбоната натрия по 0,005 *M* (pH = 9,2). Исследуемый электрод представлял собой цилиндр диаметром 9—9,5 мм, армированный в стеклянный держатель таким образом, чтобы работающей поверхностью был только торец цилиндра. Были исследованы медь, железо, алюминий, в отдельных опытах платина.

Экспериментальная установка для снятия поляризационных кривых изображена на рис. 1. Основной сосуд прибора *2* целиком заполнялся электролитом для возможно полного вытеснения воздуха из системы в начале опыта и закрывался крышкой *1* с закрепленным в ней электродом.

В начале опыта избыток электролита передавливался из основного сосуда *2* в дополнительный поляризационный сосуд *6* с платиновым электродом. Катодное и анодное пространства соединялись электролитическим ключом *12*. Во время опыта электролитический ключ был закрыт во избежание попадания к исследуемому катоду образующихся на аноде продуктов реакции.

При помощи мешалки *9* осуществлялось непрерывное, равномерное и энергичное перемешивание раствора у поверхности электрода. Число оборотов мешалки было выбрано равным 2000 в минуту. Лопасти мешалки всегда помещались на одном и том же расстоянии (6—7 мм) от поверхности исследуемого катода и на одном уровне с ним. Постоянство числа оборотов достигалось путем соединения мешалки с синхронным мотором. Для поляризации электрода была использована сухая батарея с напряжением 225 V. Электрическая схема позволяла без размыкания электрода повышать силу тока в цепи от 0 до 10 mA. Сила тока измерялась многошкальным миллиамперметром с чувствительностью 1° = 0,01 mA. Потенциал поляризуемого электрода измерялся потенциометром по отношению к 1 *N* каломельному электроду. Присоединение каломельного электрода осуществлялось при помощи соединительного ключа, один конец которого вместе с носиком каломельного электрода помещался в раствор хлористого калия и заполнялся последним. Другой конец, заканчивающийся капилляром близко от поверхности электрода, заполнялся электролитом из основного сосуда *2*. В течение часа перед опытом и в процессе самого опыта раствор непрерывно насыщался кислородом или озонированным кислородом, в зависимости от назначения опыта.

Полученный в электролизере кислород, очищенный от возможных примесей водорода и органических веществ и высушенный пропусканием через хлоркальциевые трубки, поступал непосредственно в прибор или переключался в лабораторный озонатор. Для озонирования кислорода применялся озонатор (рис. 2), состоящий из двух концентрических трубок из тонкого стекла, между которыми имелся цилиндрический промежуток шириною приблизительно в 4 мм, снабженный трубками для ввода и выхода газа. Эта часть озонатора подвешена в сосуд с 8 *N* раствором серной ки-

слоты. Внутренняя трубка заполнялась тем же электролитом. Внутренний цилиндр и внешний сосуд снабжены платиновыми электродами. Озонированный кислород получался путем «тихого разряда» между этими электродами при напряжении 8000 V.

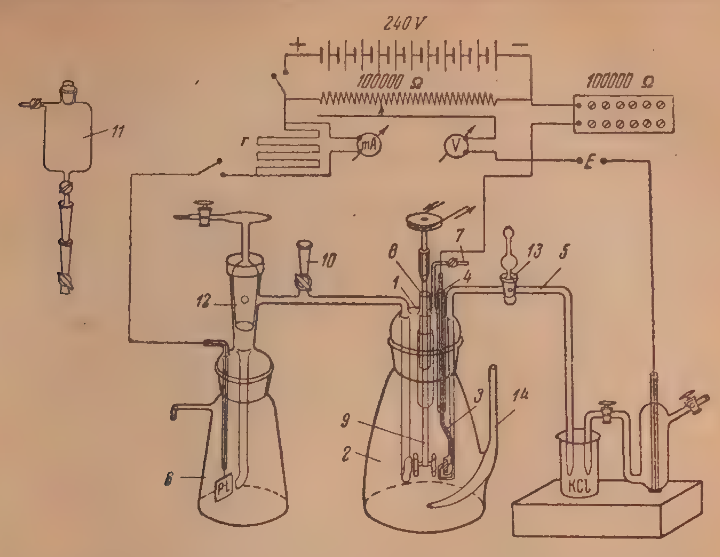


Рис. 1. Прибор для снятия поляризационных кривых. *1* — крышка прибора, *2* — основной сосуд, *3* — держатель, *4* — стеклянная трубка, впаянная в крышку, *5* — сифонная трубка соединительного ключа, *6* — дополнительный поляризационный сосуд, *7* — трубка для выхода газа, *8* — гидравлический затвор, *9* — мешалка, *10* — патрубок со шлифом, *11* — добавочный сосуд для отбора проб, *12* — кран электролитического ключа, *13* — соединительный ключ, *14* — трубка для ввода газа

Ток кислорода при 2 A в электролизере и 8 kV на вторичной цепи трансформатора содержал 0,7% озона по объему. Поступление в прибор чистого или озонированного кислорода достигалось переключением трехходового крана в установке. Отбор проб

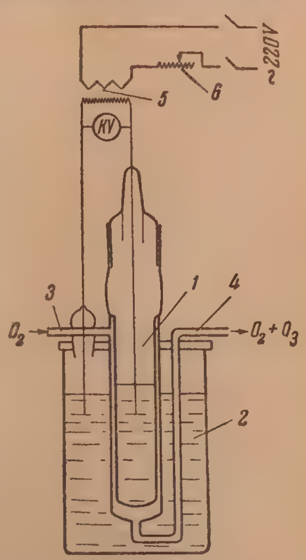


Рис. 2. Лабораторный озонатор. *1* — внутренний цилиндр с 8 *N* раствором серной кислоты, *2* — внешний сосуд с тем же электролитом, *3* — вводная трубка для поступающего в озонатор кислорода, *4* — трубка для выхода газа, *5* — трансформатор высокого напряжения (30 kV), *6* — автотрансформатор для регулирования напряжения на первичной цепи трансформатора

электролита во время опыта с целью определения концентрации озона в растворе производился при помощи добавочного сосуда *11*.

Работающая поверхность образца зачищалась сначала на наждачной бумаге М-14′, затем полировалась на сукне при помощи окиси алюминия. Затем образцы промывались

водой и обезжиривались. Медные и железные образцы обезжиривались спиртом, алюминиевые в 10% растворе NaOH в течение 30 сек. и затем осветлялись в 30% HNO_3. После промывания дистиллированной водой образцы высушивались фильтровальной бумагой и выдерживались в эксикаторе в течение нескольких часов. Сначала измерялся потенциал электрода без наложения внешнего напряжения, затем электрод поляризовался все возрастающим током. При каждой плотности тока потенциал измерялся несколько раз в течение 10—15 мин. Потенциал электрода при данной плотности тока считался установившимся, если в течение 5 мин. изменение потенциала не превышало 0,005 V. После достижения максимальной плотности тока поляризация прекращалась, в систему вводился озонированный кислород, и через час после насыщения снова снималась катодная поляризационная кривая.

Воспроизводимость кривых, как это обычно бывает в подобного рода измерениях [2], зависящих от возможности образования и снятия с поверхности электрода окисных пленок и сильно реагирующих на случайные изменения в режиме доставки деполяризатора к поверхности катода, была далеко не идеальной. Тем не менее, при соблюдении максимальной стандартности в условиях проведения опытов, нам удавалось получать вполне совпадающие кривые, повторимые любое число раз.

Характеристика исследованных катодных материалов приводится в табл. 1.

Таблица 1

Материал	Характеристика	Химический состав, %
Медь	Электролитическая	—
Железо	Железо марки «Хильгер»	По данным фирмы с едва заметными следами: Ni, Cu, Si, Co, Zn Cu—0,002, Ni—0,005
Алюминий	Алюминий чушковый	Si—0,06, Mg—0,08, Mn—нет, Zn—нет, Ni—нет, Cu—0,04, Fe—0,15

Все опыты проводились в термостате при 20° С.

Наряду с изучением влияния озона на коррозионные процессы методом исследования поляризационных кривых проводились сравнительные коррозионные испытания в озонированной и неозонированной атмосфере.

Обсуждение экспериментальных данных

На рис. 3 даны кривые катодной поляризации медного электрода в атмосфере озонированного и неозонированного кислорода. Значения потенциала даны по отношению к нормальному водородному электроду сравнения. Обратный ход поляризационной кривой для меди мало отличается от кривой, снятой для прямого хода. Из этих кривых очевидно, что при поляризации меди в атмосфере озонированного кислорода характер кривой не меняется. Приблизительно до плотности тока 3 mA/см² продолжается участок, характеризующий перенапряжение процесса ионизации кислорода. Ход кривых *1* и *2* в этой области не отличается, и существующие отклонения лежат в пределах ошибок опыта. Однако величина предельного диффузионного тока в атмосфере озонированного кислорода значительно возрастает, достигая величины 5,35 mA/см² против 4,25 mA для неозонированного кислорода. Теоретически выделение водорода для раствора с pH = 9,2 начинается при потенциале —0,53 V. Однако вследствие заметного перенапряжения выделения водорода на меди скорость разряда ионов водорода очень мала. Поэтому, практически выделение водорода происхо-

дит при более отрицательных потенциалах — 0,9—1,0 V и, начиная от плотностей тока, соответствующих этим значениям потенциала, форма кривой меняется.

Участок кривой при плотностях тока выше 6 mA/см² характеризуется процессом разряда ионов водорода. В атмосфере озонированного кислорода на кривой заметно значительное понижение перенапряжения выделения водорода по сравнению с перенапряжением водорода в чисто кислородной атмосфере. За время пропускания озонированного кислорода (в течение часа) до начала поляризации поверхность электрода покрывалась более толстой окисной пленкой, чем в атмосфере кислорода. Это можно было наблюдать визуально, и, кроме того, начальный потенциал меди в присутствии озона всегда был положительнее начального потенциала этого электрода в кислороде, отличаясь приблизительно на 0,15—0,2 V. Возможно, что восстановление продуктов коррозии на окисленной поверхности приводит к увеличению истинной поверхности электрода, а следовательно, и к снижению перенапряжения водорода на таком электроде.

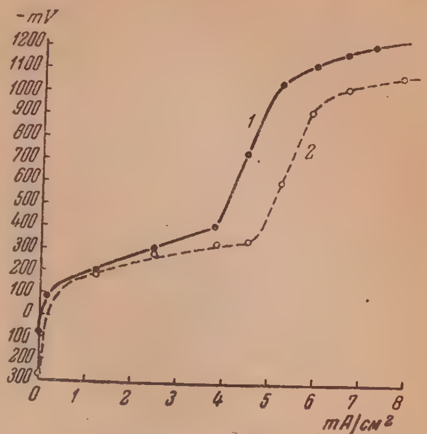


Рис. 3. Кривые катодной поляризации медного электрода в 0,5N NaCl + 0,005 M $NaHCO_3$ + 0,005M Na_2CO_3. *1* — при перемешивании в атмосфере кислорода, *2* — в атмосфере озонированного кислорода

Из рассмотрения формы кривой катодной поляризации меди следует, что озон, несмотря на то что он является деполяризатором с более положительным потенциалом, чем кислород, не дает собственной волны восстановления. Это заставляет предполагать, что в данных условиях, повидимому, деполяризатором является не непосредственно озон, но тот же кислород, образующийся на электроде благодаря каталитическому расщеплению озона. Таким образом, озон дает только пересыщение раствора в отношении кислорода, соответственно увеличивая величину предельного диффузионного тока.

Концентрация озона в растворе очень мала. По экспериментальным определениям из реакции взаимодействия его с иодистым калием в кислой среде литр раствора содержит 0,009204 г O_3. Считая эквивалентный вес его равным 8, в катодной окислительной реакции $O_3 + 6\ominus \rightarrow 3O^{--}$ раствор будет 0,00115 N по отношению к озону. Экспериментальные кривые дают для соотношения предельных токов в случае озонированного и неозонированного кислорода следующие цифры: 1,34; 1,25: 1,23.

Попытаемся теперь значение для соотношения предельных токов получить расчетом на основании известных нам данных по растворимости. Концентрация кислорода в 0,5 N NaCl при 20° С по литературным данным [2] равна приблизительно 0,00475 N. Для определения концентрации окислителя в растворе с озонированной атмосферой к концентрации кислорода, равной 0,00475 N, следует прибавить концентрацию озона, экспериментально определенную нами в 0,00115 N, тогда для соотношения эквивалентной концентрации окислителя в растворе с озонированной и с чисто кислородной атмосферой будем иметь

$$\frac{0,00590}{0,00475} = 1,24.$$

Полученный коэффициент 1,24 хорошо согласуется с приведенными выше цифрами для соотношения предельных токов, подтверждая выска-

занное предположение о механизме влияния озона на увеличение эффективности работы катода.

В связи с большей устойчивостью озона в слабокислых растворах интересно было исследовать катодную кривую для озонированного кислорода в кислом растворе. На рис. 4 показаны результаты катодной поляризации медного электрода в растворе 0,5N NaCl + 0,01 N HCl (pH=2,2).

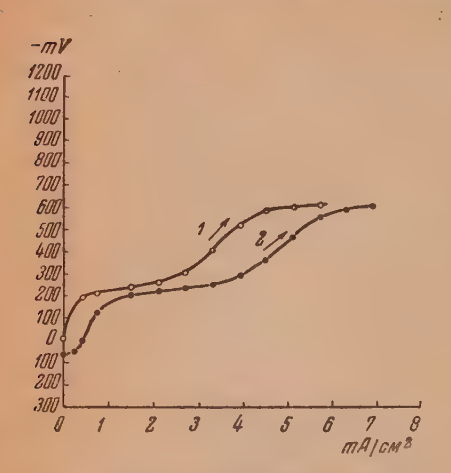


Рис. 4. Кривые катодной поляризации в растворе 0,5N NaCl + 0,01N HCl для медного электрода. 1 — в атмосфере кислорода, 2 — в атмосфере озонированного кислорода

Начальные потенциалы электрода в озонированном и неозонированном кислороде смещаются в отрицательную сторону на 0,1 V. В кислом растворе перенапряжение ионизации кислорода снижается на 0,07—0,05 V для кислородной атмосферы и на 0,1 V в присутствии озона по сравнению со значением перенапряжения ионизации кислорода в слабощелочном растворе с pH = 9,2.

На кривой 2 рис. 4 при сравнении ее с кривой катодной поляризации меди в слабощелочном буферном растворе довольно ясно различается участок, характеризующий протекание катодного процесса при более положительных потенциалах, чем реакция ионизации кислорода. По нашим предположениям эта часть кривой является ступенью непосредственного восстановления озона по реакции:

$$O_3 + 2\ominus \rightarrow 2O + O^{--}.$$

Реакция идет при более положительных потенциалах, чем восстановление кислорода, и наблюдалась нами только в кислых растворах. То, что здесь идет восстановление молекулы озона с ассимиляцией ею только двух электронов, а не шести, вытекает из величины предельного диффузионного тока для этого процесса. В самом деле, образующиеся на электроде, вследствие восстановления озона, два атома кислорода будут разряжаться с ассимиляцией четырех электронов по реакции:

$$2O + 4\ominus \rightarrow 2O^{--}$$

на следующей ступени восстановления кислорода при более отрицательном потенциале. Таким образом, суммарная реакция восстановления озона идет с участием шести электронов и, следовательно, величина предельного тока на участке от 3,4 до 4,85 mA/cm² должна быть втрое больше предельного тока непосредственного восстановления озона, что и наблюдается на кривой рис. 4.

Соотношение предельных токов для кислородной и озонированной атмосферы в кислом растворе составляет приблизительно 1,645. Отношение получается несколько большим, чем в щелочной среде, что является вполне понятным, так как в кислой среде озон является более устойчивым, и при том же парциальном давлении концентрация его в растворе выше.

Для подтверждения предположения о возможности непосредственного восстановления озона на катоде в кислых растворах были сняты поляризационные кривые на платиновом электроде, являющемся в отличие от медного гораздо более инертным в данных условиях и имеющем положительное значение начального потенциала.

Кривые катодной поляризации для платины в кислом растворе изображены на рис. 5. Здесь также было установлено, что до плотности тока, равной 0,5—0,6 mA/см², восстанавливается озон по реакции:

$$O_2 + 2\ominus \rightarrow 2O + O^{--}.$$

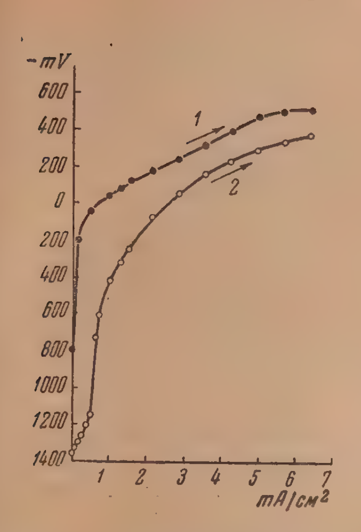


Рис. 5. Кривые катодной поляризации платинового электрода в растворе 0,5N NaCl+0,01N HCl. *1* — ход кривой в атмосфере кислорода; *2* — ход кривой в атмосфере озонированного кислорода

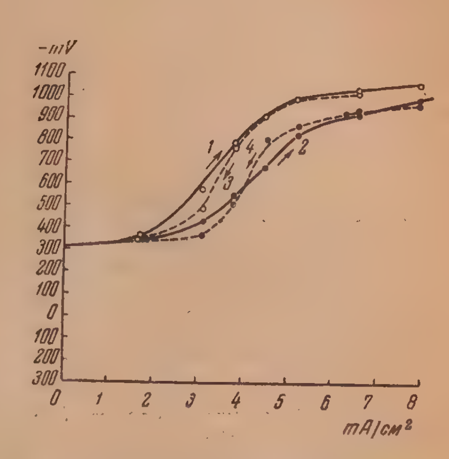


Рис. 6. Кривые катодной поляризации железного электрода в растворе 0,5N NaCl+ + 0,005M $NaHCO_3$ + 0,005M Na_2CO_3. *1* — прямой ход кривой в атмосфере кислорода, *2* — прямой ход кривой в атмосфере озонированного кислорода, *3* — обратный ход в кислороде, *4* — обратный ход в озонированном кислороде

Таким образом, надо считать предположение о восстановлении озона с ассимиляцией двух электронов на молекулу озона в кислых растворах вполне подтвержденным. Предельный ток для процесса восстановления кислорода здесь не наблюдается, так как вследствие очень малого перенапряжения водорода на платине процесс ионизации кислорода сливается с процессом выделения водорода.

Для железа кривые катодной поляризации в слабощелочном буферном растворе даны на рис. 6. Значение перенапряжения ионизации кислорода сохраняется и в присутствии озона (совпадение кривых при плотностях тока до 1,5 mA/см²). Здесь также характерно большее значение предельного диффузионного тока для озонированного кислорода. Перенапряжение выделения водорода в озонированной атмосфере меньше приблизительно на 0,08—0,1 V. Увеличение эффективности работы железного электрода при водородной деполяризации в условиях озонированного кислорода объясняется аналогично тому, как это было сделано для медного катода.

Соотношение предельных токов для озонированной и неозонированной атмосферы равняется 1,339. Значение довольно близкое к тем, которые мы имели для медного электрода.

Обратный ход кривой *2* мало отличается от прямого хода. Гистерезис в области перенапряжения ионизации кислорода вполне понятен, так как железо после катодной поляризации, когда снята пленка окиси, имеет еще более низкое перенапряжение восстановления кислорода. Расхождение на участке кривой с водородной деполяризацией можно объяснить следующим образом. При прямом ходе кривой поверхность электрода

окислена. Перенапряжение выделения водорода на окисленном железе снижается [2]. Обратный ход кривой снимается на чистой или менее окисленной поверхности, имеющей большее значение перенапряжения разряда ионов водорода.

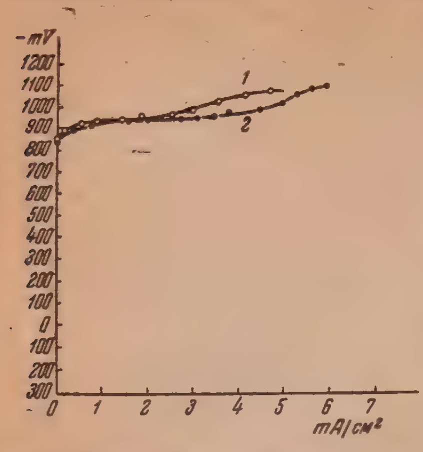


Рис. 7. Кривые катодной поляризации алюминиевого электрода в буферном растворе 0,5*N* NaCl. *1* — в кислороде, *2* — в озонированном кислороде *1* — 0,1*M* $CuSO_4$; *2* — 0,005*M* $CuSO_4$

Катодная поляризация алюминия проводилась в слабощелочном буферном растворе при перемешивании. Вследствие неустойчивости защитных окисных пленок на алюминии в слабощелочных растворах и отрицательного равновесного потенциала алюминия начальный потенциал его довольно отрицателен и равнялся — 0,85 V; таким образом невозможность смещения потенциала в отрицательную сторону без заметного выделения водорода сильно затрудняла четкое определение предельных диффузионных токов ионизации кислорода. Однако на приведенных кривых рис. 7, тем не менее, можно зарегистрировать характерный подъем кривых, указывающих на наличие предельных токов реакции восстановления кислорода для неозонированной атмосферы около 3,6 mA/см² и для озонированной атмосферы около 5 mA/см², что дает соотношение для предельных токов такого же порядка, как для железного и медного катодов.

Выводы

1. Исследовано катодно-деполяризующее свойство озона при процессах коррозии металлов.

2. Показано, что в слабощелочном растворе с pH = 9,2 озон непосредственно не восстанавливается. Разлагаясь на катоде, озон дает добавочное пересыщение раствора кислородом и увеличивает предельный диффузионный ток.

3. В кислых электролитах при гораздо более положительных потенциалах, чем потенциал ионизации кислорода, непосредственно восстанавливается сам озон с ассимиляцией двух электронов. Предельный диффузионный ток в кислой среде несколько выше, чем в щелочной, в связи с большей устойчивостью озона в кислых растворах.

4. Предположение, сделанное авторами о том, что озон является ускорителем коррозии вследствие его катодно-деполяризующего воздействия, экспериментально вполне подтвердилось.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
7. III. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1945.
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
3. J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic a. theoretical chemistry, 1, London, 1927.
4. A. Ladenburg, Ber., 81, 2510, 1898.
5. Л. И. Каштанов и О. Н. Олещук, Журн. общ. химии, 7, 839, 1937.
6. L. Tronstad u. T. Höverstad, Trans. Farad. Soc., 80, 1114, 1934.
7. Н. Д. Томашов, Усп. химии, 19, 716, 1950.

О ПРИРОДЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В ГИДРОПЕРЕКИСЯХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЦИЛОВ

Д. Г. Кнорре и Н. М. Эмануэль

Недавно один из нас поднял вопрос о роли водородной связи в химических превращениях, основываясь на данных по изучению нового явления, открытого при окислении альдегидов в газовой фазе [1].

Сущность явления заключается в том, что медленная реакция окисления альдегидов (уксусного, пропионового или масляного) заменяется интенсивным воспламенением при температуре, на несколько десятков градусов более низкой, нежели обычно, если реагирующая смесь перед нагревом ее до температуры воспламенения подвергается охлаждению («закалке»). Поскольку из данных по кинетике окисления альдегидов в газовой фазе было известно, что основными компонентами смеси в первый период процесса окисления являются исходные вещества и промежуточный продукт — гидроперекись, то в дальнейшем явление изучалось на искусственно приготовленных смесях альдегида кислорода и соответствующей гидроперекиси. При этом оказалось, что эти смеси воспламеняются при той же температуре, что и образованная реакцией смесь, подвергнутая закалке. Этим было показано, что охлаждение реагирующей смеси приводит к переходу гидроперекиси в состояние повышенной реакционноспособности, причем форма, обладающая повышенной реакционноспособностью, идентична обычной синтетической гидроперекиси.

Далее было показано, что переход гидроперекиси из неактивной формы в активную является обратимым. Была определена теплота этого перехода, которая оказалась равной приблизительно 8 ккал/моль.

В целях выяснения природы изменений, происходящих в молекулах гидроперекиси при охлаждении, было проведено изучение инфракрасного спектра поглощения гидроперекиси пропионовой кислоты. Это исследование показало, что одновременно с образованием активной формы гидроперекиси в молекулах гидроперекиси образуется внутримолекулярная водородная связь. Это дало основание отнести обнаруженное явление на счет химического проявления водородной связи. Однако, несмотря на четкие результаты, полученные при изучении явления, не было все же достигнуто ясности в вопросе, почему появление в молекуле гидроперекиси внутримолекулярной водородной связи может способствовать переходу ее в состояние повышенной реакционноспособности.

В качестве одного из путей решения задачи нам казалось целесообразным провести детальное изучение кинетики перехода гидроперекиси в состояние повышенной реакционноспособности. Знание кинетических характеристик этих переходов должно было пролить свет на природу изменений, происходящих в молекулах гидроперекисей под влиянием водородной связи и обуславливающих изменение их реакционноспособности.

Действительно, как нам удалось показать в настоящем исследовании, определяющей стадией процесса изменения реакционноспособного состояния гидроперекисей алифатических ацилов под влиянием внутримолекулярной водородной связи является переход протона от одного кисло-

родного атома к другому в группе СОООН гидроперекиси $\mathrm{RC}\begin{array}{l} /\!\!/ \mathrm{O} \\ \diagdown \mathrm{OOH} \end{array}$ с последующей перестройкой валентных связей в молекуле. Таким образом сделан первый шаг в решении сложного вопроса о детальном механизме химического проявления водородной связи в гидроперекисях алифатических ацилов. Конечно, остаются еще не решенными вопросы о формуле соединения, возникающего в результате перехода протона, о причинах повышенной реакционноспособности этого соединения, о механизме инициирования низкотемпературной вспышки. Ответ на эти вопросы — дело будущего.

Вместе с предыдущими работами по изучению явления «закалки» данное исследование должно способствовать введению в химическую кинетику представления о химических проявлениях водородной связи. Таким образом основная теоретическая проблема современной химической кинетики, касающаяся установления связи между строением молекул реагирующих веществ и их реакционноспособностью, получает дополнительное расширение за счет включения в рассмотрение химических свойств и поведения вёществ, содержащих водородную связь.

Выполненный нами недавно анализ литературных данных по реакциям веществ, содержащих водородную связь, приводит к выводу о широкой распространенности химических проявлений водородной связи и убеждает нас в правильности общей постановки вопроса о существенной ее роли для многих химических превращений [2].

Методика

Уже при проведении первых опытов по изучению низкотемпературного воспламенения альдегидов с кислородом было замечено, что переходы гидроперекиси в состояние повышенной реакционноспособности, и обратно,

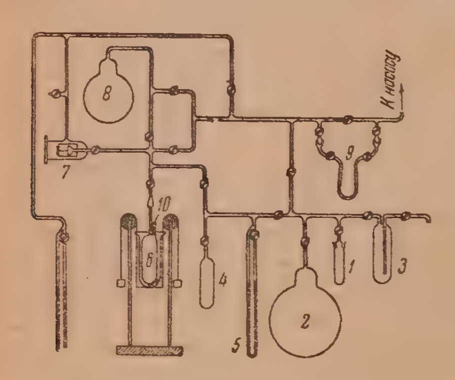


Рис. 1. Схема установки для изучения явления низкотемпературного воспламенения смесей альдегидов с кислородом, подготовленных медленной реакцией окисления и закаленных при низкой температуре

связаны с некоторой кинетикой, т. е. требуют для своего осуществления измеримого промежутка времени [3]. Для кинетического исследования реакции перехода гидроперекиси в состояние повышенной реакционноспособности необходимо было знание концентраций обеих форм гидроперекиси в отдельности в зависимости от продолжительности закалки. Поскольку первоначально мы предполагали использовать в качестве величины, характеризующей концентрацию активной гидроперекиси, температуру низкотемпературного воспламенения, нами была разработана методика определения этой температуры. Исследования проводились в обычной статической вакуумной установке для изучения кинетики газовых реакций (рис. 1). Пробирка *1* заполнялась жидким альдегидом. Альдегид (уксусный или пропионовый) перед заполнением пробирки подвергался перегонке,

причем собиралась фракция, отгоняющаяся в пределах 1°. Колба *2* через ловушку *3*, охлаждаемую жидким воздухом, заполнялась электролитическим кислородом. Из пробирки *1* альдегид испарялся в смеситель *4*. Затем туда же из колбы *2* подавался кислород. Давление альдегида и полное давление смеси определялись ртутным манометром *5*. Затем смесь перепускалась в кварцевый реакционный сосуд *6*, давление в котором измерялось мембранным манометром *7*. При проведении анализов по ходу реакции реакционная смесь выпускалась в колбу *8* и оттуда медленно откачивалась на анализ через ловушку *9*, погруженную в жидкий воздух.

Масляная баня для обогрева сосуда или закалочная баня с охлажденным четыреххлористым углеродом помещалась на подвижном столике, снабженном роликовым устройством, что давало возможность производить быструю замену одной бани другой.

Установку обслуживали две масляные бани — одна с температурой масла около 180° для проведения подготовительной реакции окисления альдегида; вторая — баня возврата с температурой до 280° — служила для быстрого прогрева сосуда до высокой температуры после закалки.

Закалочная баня представляла собой большой дьюаровский сосуд с четыреххлористым углеродом и служила для быстрого охлаждения сосуда до комнатной и более низких температур. В прежних работах в закалочной бане применялось масло Однако в силу большой вязкости при низких температурах оно остается на сосуде в виде толстой медленно стекающей с него пленки, которая значительно ухудшает условия последующего прогрева. Использование четыреххлористого углерода позволило резко улучшить условия прогрева. Наш выбор остановился именно на четыреххлористом углероде в связи с тем, что он совершенно негорюч и безопасен в употреблении и в то же время растворим в масле, так что попадание капель его в нагретое до высоких температур масло не приводит к выбрасыванию последнего, как это имело бы место, например, в случае воды.

Измерение температуры реакции окисления альдегида и температуры закалки осуществлялось при помощи термометров, укрепленных на подъемном столике.

Регистрация температуры внутри сосуда в период прогрева для определения температуры низкотемпературного воспламенения велась при помощи высокочувствительной термопары, помещенной внутрь сосуда. Показания термопары автоматически записывались во времени при помощи фоторегистрирующего устройства.

Температура масляной бани возврата (температура возврата) бралась такой, чтобы в случае неполучения низкотемпературного воспламенения смесь, в конце концов, догревалась бы до температуры высокотемпературного воспламенения, т. е. до температуры, при которой воспламеняется и не подвергавшаяся предварительной закалке реакционная смесь.

На рис. 2а и 2б показаны типичные фотозаписи изменения температуры внутри реакционного сосуда в случае получения низко- и высокотемпературной вспышки соответственно. Момент вспышки регистрируется в виде резкого излома на температурной кривой*.

Уже в первых опытах было показано, что низкотемпературная вспышка независимо от состава смеси всегда происходит при одной и той же температуре. Это позволило в дальнейшем упростить методику эксперимента, отказавшись от фотозаписи. Различать высоко- и низкотемпературную вспышку можно было более простым путем по времени от момента поднятия бани возврата до вспышки. Для высокотемпературной вспышки

---

* Не следует придавать значения волнистому характеру кривой в начале прогрева, который связан с испарением четыреххлористого углерода, смачивающего сосуд, и имеет место на всех фотоснимках.

это время, даже в случае высоких температур возврата (260°), было порядка 20 сек., а для низкотемпературной вспышки даже при значительно более низких температурах возврата не превышало 10 сек. Кроме того, обе вспышки различаются по цвету: низкотемпературная — голубая, а высокотемпературная — оранжевая.

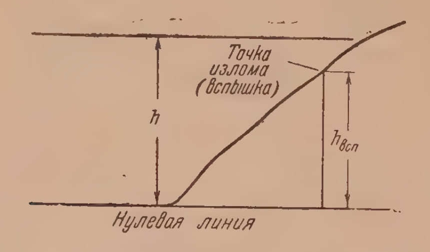


Рис. 2а. Фотозапись низкотемпературной вспышки

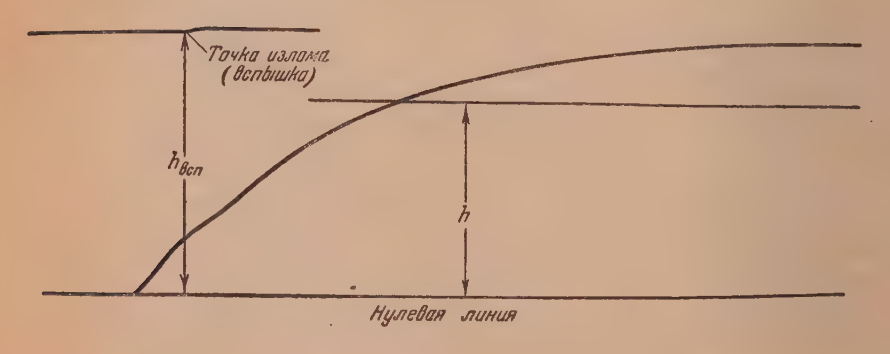


Рис. 2б. Фотозапись высокотемпературной вспышки

Подготовительная реакция окисления альдегидов, приводящая к образованию гидроперекисей, проводилась с эквимолекулярными смесями альдегида с кислородом при начальном давлении 100 мм рт. ст. и температуре 180°. За ходом подготовительной реакции можно было удобно наблюдать по изменению давления (глубина падения давления Δp^- на первых стадиях реакции окисления альдегида пропорциональна концентрации гидроперекиси в смеси).

Результаты эксперимента

В первых опытах была изучена зависимость температуры низкотемпературного воспламенения от концентрации активной гидроперекиси.

Количество активной гидроперекиси определяется в основном тремя факторами: общим количеством гидроперекиси в реагирующей смеси, т. е. величиной Δp^-, температурой закалки, поскольку ею определяется значение константы равновесия двух форм гидроперекиси, и временем закалки. Для качественного изучения зависимости температуры воспламенения от концентрации активной гидроперекиси достаточно было изучить зависимость температуры воспламенения от одного из этих параметров. В качестве такого параметра мы выбрали время закалки и Δp^-; зависимость температуры воспламенения смеси от времени закалки снята нами для пропионового альдегида при температуре закалки 0° и $\Delta p^- = 8$ мм рт. ст. и $\Delta p^- = 16$ мм рт. ст.

Полученная зависимость температуры воспламенения от времени закалки графически представлена на рис. 3а для $\Delta p^- = 16$ мм рт. ст. (11,6 мм рт. ст. гидроперекиси), на рис. 3б для $\Delta p^- = 8$ мм рт. ст. (5,8 мм рт. ст. гидроперекиси). Она носит своеобразный характер: при малых временах закалки мы получаем высокотемпературную вспышку при температуре 235—240°. Затем в некоторый момент времени смесь резко меняет свои свойства — приобретает способность воспламеняться при низкой температуре, в наших опытах порядка 145°. Дальнейшее удлинение времени закалки не приводит к заметному снижению температуры вспышки. Температура

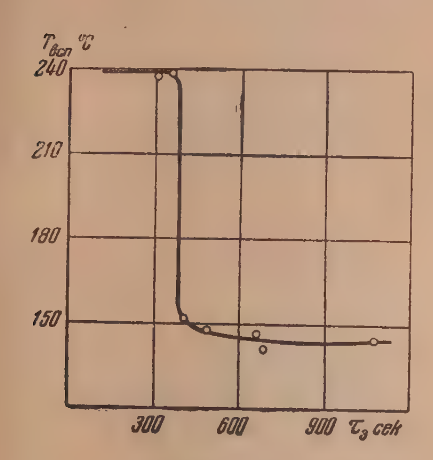


Рис. 3а. Зависимость температуры воспламенения от времени закалки: $\Delta p^- = 16$ мм рт. ст. ($p = 11{,}6$ мм рт. ст.)

Рис. 3б. Зависимость температуры воспламенения от времени закалки: $\Delta p^- = 8$ мм рт. ст. ($p = 5{,}8$ мм рт. ст.)

вспышки не меняется также и при изменении полного содержания гидроперекиси в смеси. Следовательно, температура низкотемпературного воспламенения есть величина постоянная, не зависящая от количества активной гидроперекиси в смеси.

Отсюда вытекало, что температуру воспламенения смеси нельзя использовать в качестве величины, характеризующей концентрацию активной гидроперекиси. Поэтому дальнейшее внимание было сосредоточено на другой величине — времени, в течение которого смесь данного состава приобретает способность давать низкотемпературную вспышку. Это время мы в дальнейшем будем называть критическим временем закалки ($t_{кр}$).

Для выяснения вопроса о природе критического времени закалки нами была изучена зависимость $t_{кр}$ от температуры возврата. Ясно, что если бы резкое изменение кинетического поведения смеси в ходе закалки было бы следствием резкого изменения состава смеси (т. е. $t_{кр}$ было бы периодом индукции реакции образования активной гидроперекиси), то $t_{кр}$ не могло бы никак быть связано со скоростью последующего прогрева реакционного сосуда до температуры вспышки (т. е. с температурой возврата). Между тем результаты наших экспериментов, представленные на рис. 4, показывают, что критическое время закалки резко убывает с увеличением температуры возврата. На основании этого мы пришли к выводу, что $t_{кр}$ есть время, в течение которого в реакционной смеси образуется достаточная концентрация активной гидроперекиси.

Для того чтобы использовать критическое время закалки в качестве величины, характеризующей концентрацию активной гидроперекиси, нужно было иметь зависимость $t_{кр}$ от концентрации гидроперекиси в смеси,

т. е. от величины Δp^-. Соответствующие эксперименты были выполнены для гидроперекиси ацетила.

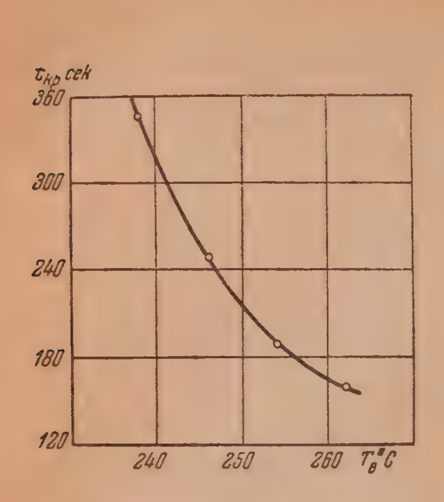


Рис. 4. Зависимость критического времени закалки от температуры возврата. $T_в = 16^\circ$, $\Delta p^- = 16$ мм рт. ст. ($p = 11{,}6$ мм рт. ст.)

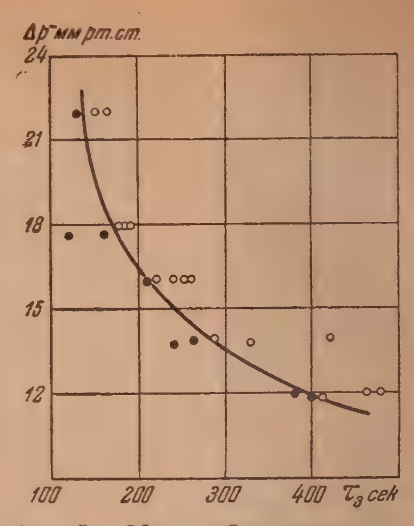


Рис. 5. Области высокотемпературного и низкотемпературного воспламенения закаленной смеси для гидроперекиси ацетила. $T_в = 18^\circ$ C. Светлые кружки — область низкотемпературной вспышки; черные кружки — область высокотемпературной вспышки

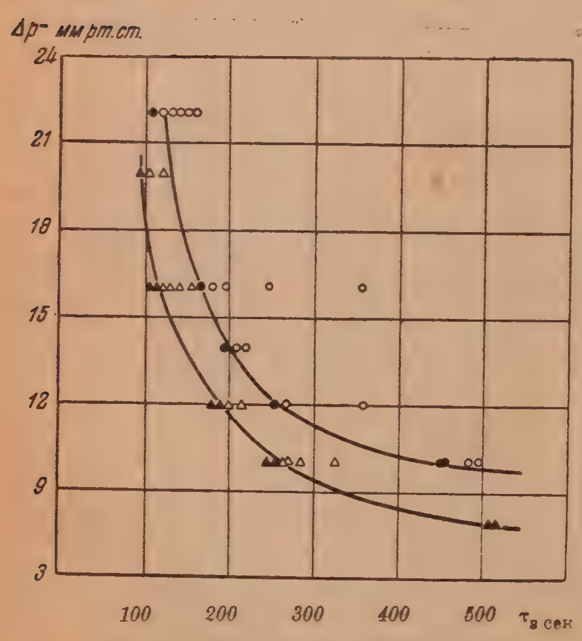


Рис. 6. Области высоко- и низкотемпературного воспламенения закаленной смеси для гидроперекиси ацетила при различных температурах возврата, $T_в = 15{,}5^\circ$ C. Область низкотемпературной вспышки: ○ — $T_в = 252^\circ$, △ — $T_в = 268^\circ$; область высокотемпературной вспышки: ● — $T = 252^\circ$, ▲ — $T = 268^\circ$

Для изображения результатов опытов мы воспользуемся следующим приемом. Все опыты представим в системе координат: Δp^-, время закалки $\tau_з$. В каждой точке положительного квадранта плоскости Δp^-, $\tau_з$ мы можем определить наличие или отсутствие низкотемпературной вспышки. В пос-

леднем случае нами регистрировалось наличие высокотемпературной вспышки. Плоскость, таким образом, разделяется на две области — область низкотемпературной и область высокотемпературной вспышки. Граница этих областей, как легко видеть, дает зависимость критического времени закалки от Δp^-. На рис. 5, 6, 7 приведены зависимости критического времени закалки от Δp^-, полученные соответственно при температурах закалки 18; 15,5 и 7,7°. Зависимость при 15,5° снята при двух различных температурах возврата.

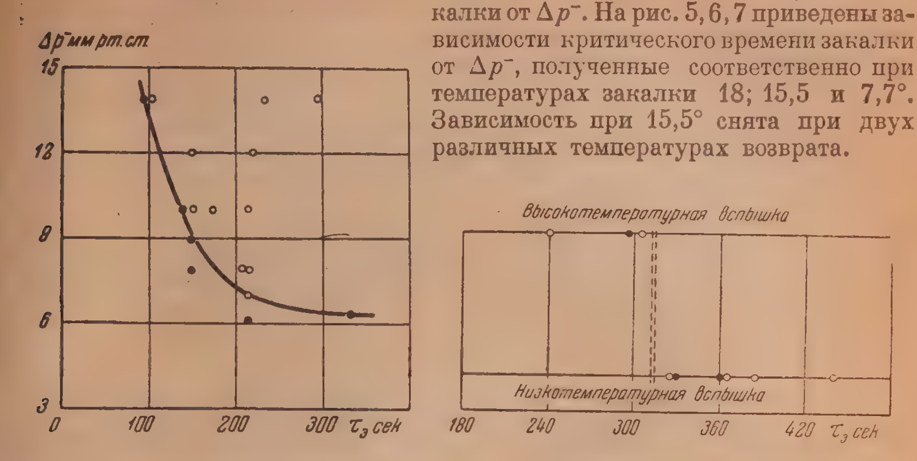


Рис. 7. Области высокотемпературного и низкотемпературного воспламенения закаленной смеси для гидроперекиси ацетила. $T_в = 7,7°$ С. Светлые кружки — область низкотемпературной вспышки; черные кружки — область высокотемпературной вспышки

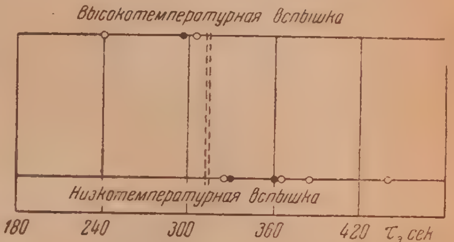


Рис. 8. Независимость критического времени закалки гидроперекиси ацетила от содержания альдегида и кислорода в смеси. $T_в = 16°$ С. $\Delta p^- = 20$ мм рт. ст. ○ — опыты без добавки свежей смеси по ходу закалки; ● — опыты с добавкой 35 мм рт. ст. свежей смеси по ходу закалки

Мы видим, таким образом, что критическое время закалки убывает с увеличением содержания активной гидроперекиси в смеси.

Опыты по определению зависимости $t_{кр}$ от количества гидроперекиси в смеси отличаются друг от друга, однако, не только количеством гидроперекиси, но также и количеством альдегида и кислорода, поскольку смесь с большим содержанием гидроперекиси получена в результате большего выгорания исходной смеси. В связи с этим представляло интерес выяснить, как влияет на $t_{кр}$ концентрация альдегида и кислорода.

Результаты соответствующих опытов представлены на рис. 8. По оси абсцисс отложено время закалки. На верхней горизонтальной черте нанесены те опыты, в которых была получена высокотемпературная вспышка, на нижней черте — опыты, в которых была получена низкотемпературная вспышка. Белыми кружками обозначены опыты, выполненные при постоянных температуре закалки, Δp^- и температуре возврата, черными кружочками — опыты, проведенные в тех же условиях, но с добавкой по ходу закалки свежей смеси альдегида с кислородом. Количество добавляемой свежей смеси было 35 мм рт. ст., т. е. оно заведомо перекрывало различие в содержании альдегида и кислорода между двумя любыми опытами, изображенными на рис. 5, 6, 7. Мы видим, что критическое время закалки (изображенное на рис. 8 пунктирной линией) не зависит в исследуемом диапазоне от содержания альдегида и кислорода в смеси.

Кинетические характеристики обратимого перехода гидроперекиси в активную форму

При выводе кинетических уравнений мы будем исходить из двух предположений.

1. Для того чтобы при данных условиях прогрева получить низко-

температурную вспышку, необходимо и достаточно, чтобы в реакционной смеси имелась некоторая определенная концентрация низкотемпературной гидроперекиси $(p_a)_{мин}$. Эта величина не зависит от концентрации альдегида и кислорода в смеси (в исследуемом нами диапазоне этих концентраций) и от полной концентрации гидроперекиси.

Независимость этой величины от содержания альдегида и кислорода доказана нашими опытами с добавками свежей смеси. Независимость от полного количества гидроперекиси является весьма правдоподобным предположением, поскольку именно наличием активной гидроперекиси в смеси обусловлено явление низкотемпературного воспламенения.

2. Переход гидроперекиси из одной формы в другую есть обратимая мономолекулярная реакция.

Обозначим через p_a и p соответственно текущую концентрацию активной гидроперекиси и полное содержание гидроперекиси в смеси. Тогда мы можем написать дифференциальное уравнение:

$$\frac{dp_a}{dt} = k_2 p - (k_1 + k_2)\, p_a, \qquad (1)$$

k_1 — константа скорости разрушения активной формы гидроперекиси; k_2 — константа скорости образования активной формы гидроперекиси из неактивной.

Напомним, что отношение

$$\frac{k_1}{k_2} = K$$

есть константа равновесия обратимой реакции перехода активной гидроперекиси в неактивную.

Решая дифференциальное уравнение (1) при начальных условиях:

$$p_a = 0 \text{ при } t = 0,$$

получаем

$$p_a = \frac{p}{1+K}\left[1 - e^{-(k_1+k_2)\,t}\right]. \qquad (2)$$

Заметим теперь, во-первых, что величина p пропорциональна Δp^- $(\Delta p^- = p\alpha)$; во-вторых, что согласно первому допущению критическое время закалки $t_{кр}$ есть такое время, за которое концентрация активной гидроперекиси достигает величины $(p_a)_{мин}$. Тогда несложные преобразования и замена произведения трех постоянных величин (при данных температуре закалки и температуре возврата) $(p_a)_{мин}\,\alpha\,(1+K) = B$ приводит к соотношению

$$\Delta \overline{p} = \frac{B}{1 - e^{-(k_1+k_2)\,t_{кр}}}. \qquad (3)$$

Поскольку в (3) входит неизвестная нам величина B, определение суммы $k_1 + k_2$ требует знания двух критических времен закалки t_1 и t_2, соответствующих двум различным значениям глубин падения давления Δp^-_1 и Δp^-_2 при подготовительной реакции. Мы приходим, таким образом, к следующему соотношению для определения $k_1 + k_2$

$$\Delta p^-_1\left[1 - e^{-(k_1+k_2)t_1}\right] = \Delta p^-_2\left[1 - e^{-(k_1+k_2)t_2}\right]. \qquad (4)$$

Вводя обозначение

$$\gamma = e^{-(k_1+k_2)\,t_{кр}},$$

мы можем уравнение (4) привести к виду:

$$\Delta \overline{p}_1 \gamma_1 = \Delta \overline{p}_2 \gamma_1^{\frac{t_2}{t_1}} + (\Delta p^-_1 + \Delta p^-_2). \tag{5}$$

Для определения суммы $k_1 + k_2$ нужно найти решение уравнения (5), лежащее в интервале $0 < \gamma_1 < 1$. Отметим сразу же, что это уравнение позволяет при заданной точности определения t_1, t_2, Δp^-_1, Δp^-_2 определить $k_1 + k_2$ тем точнее, чем дальше отстоит соответствующее значение γ_1 от единицы. Действительно, относительная погрешность $\frac{\Delta (k_1 + k_2)}{k_1 + k_2}$ равна

$$\frac{\Delta (k_1 + k_2)}{k_1 + k_2} = \frac{\Delta \gamma_1}{\gamma_1 \ln \gamma_1}.$$

Таким образом при очень близких к единице значениях γ_1 относительная погрешность определения $k_1 + k_2$ начинает резко возрастать.

Уравнение (5) было нами применено для вычисления $k_1 + k_2$ для гидроперекиси ацетила по нашим экспериментальным данным, дающим зависимость $t_{кр}$ от Δp^-. При этом мы проводили подсчет $k_1 + k_2$ по всем парам значений $t_{кр}$, взятым с обрабатываемой кривой, и затем из полученных значений $k_1 + k_2$ брали среднее. Для зависимости $t_{кр}$ от Δp^- при температуре закалки 18° нами также вычислена величина B. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

i	k	Δp^-_i мм рт. ст.	Δp^-_k мм. рт. ст.	t_i сек.	t_k сек.	Расчетное уравнение	γ_i	$(k_1+k_2)\cdot 10^3$	$\Delta(k_1+k_2) 10^3$	$1-\gamma_i$	B
1	3	22	16	140	215	$22\gamma_1=16\gamma_1^{1,54}+6$	0,64	3,2	1,5	0,36	1,9
1	4	22	14	140	275	$22\gamma_1=14\gamma_1^{1,96}+8$	0,59	3,8	0,3	0,41	9,0
1	5	22	12	140	405	$22\gamma_2=12\gamma_1^{2,89}+10$	0,56	4,3	0,4	0,44	9,7
2	3	18	16	175	215	$18\gamma_2=16\gamma_2^{1,26}+2$	0,33	6,5	1,8	0,67	12,0
2	4	18	14	175	275	$18\gamma_2=14\gamma_2^{1,62}+4$	0,40	5,4	0,7	0,60	10,8
2	5	18	12	175	405	$18\gamma_2=12\gamma_2^{2,38}+6$	0,42	5,1	0,4	0,58	10,4
3	4	16	14	215	275	$16\gamma_3=14\gamma_3^{1,28}+2$	0,38	4,5	0,2	0,62	9,9
3	5	16	12	215	405	$16\gamma_3=12\gamma_3^{1,88}+4$	0,36	4,8	0,1	0,64	10,2
4	5	14	12	275	405	$14\gamma_4=12\gamma_4^{1,47}+2$	0,26	4,8	0,1	0,74	10,4
						Среднее		4,7	0,7	—	10,0

Мы видим, что постоянство величины $k_1 + k_2$ соблюдается с точностью до 15%, т. е. относительная погрешность в определении величины $k_1 + k_2$ составляет 0,15.

На основании данных таблицы зависимость между Δp^- и $t_{кр}$ в условиях опытов рис. 5 должна описываться функцией:

$$\Delta p^- = \frac{10,0}{1 - e^{-4,7 \cdot 10^{-3} t_{кр}}}. \tag{6}$$

На рис. 9 эта зависимость изображена графически. Кружками отмечены найденные экспериментально критические времена закалки. Мы видим, что, действительно, функция (6) хорошо описывает результаты эксперимента. Это совпадение подтверждает правильность наших исходных предположений при выводе уравнения (1), в частности, предположения о том,

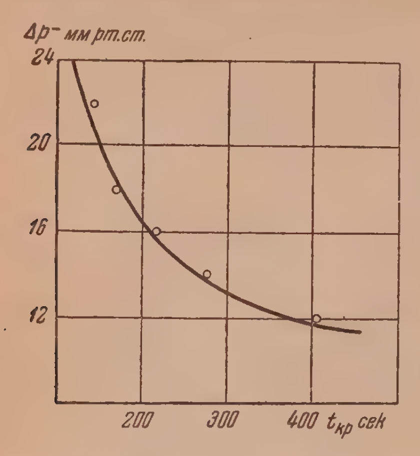


Рис. 9. Зависимость критического времени закалки от Δp^-. Сплошная линия построена по формуле

$$\Delta p^- = \frac{10,10}{1 - e^{-4,7\cdot 10^{-3}\, t_{кр}}};$$ ○ — экспериментальные точки.

что переход гидроперекиси в состояние повышенной реакционноспособности есть обратимая мономолекулярная реакция.

Аналогичной обработке были подвергнуты данные, полученные при температурах закалки 15,5 и 7,7°. Полученные значения $k_1 + k_2$ сведены в табл. 2.

Таблица 2

Температура закалки °С	Сумма констант скоростей
18	$(4,7 \pm 0,7)\cdot 10^{-3}$
15	$(4,8 \pm 0,$[illegible]$)\cdot 10^{-3}$
15,5	$(4,0 \pm 1,0)\cdot 10^{-3}$
7,7	$1,6\cdot 10^{-3}$ *

* Оценка погрешности не проведена, поскольку имелось небольшое число экспериментальных точек.

Вычисление энергии активации было нами проведено двумя независимыми путями. При этом, в силу того что вместо значения одной из констант скоростей мы располагали лишь суммой констант, необходимо было ввести некоторые предположения о величине константы равновесия K. Это нам удалось сделать, исходя из данных по определению теплоты обратимого перехода гидроперекиси бутирила в состояние повышенной реакционноспособности [4]. Согласно этим данным теплота перехода составляет 8 ккал / моль. Это означает, что при изменении температуры от температуры закалки (10°) до температуры низкотемпературной вспышки (145°) константа равновесия должна меняться в

$$e^{\frac{8}{0,002}\left(\frac{1}{283} - \frac{1}{418}\right)} = 10^2 \text{ раза.}$$

В то же время при 10° в равновесии преобладает активная форма гидроперекиси, а при 145° — неактивная. Поэтому наиболее вероятным является предположение, что K имеет порядок 10^{-1}.

Задавшись величиной K, мы можем теперь без труда определить величину E_2 энергии активации перехода гидроперекиси в состояние повышенной реакционноспособности. Действительно, если при $T = 10°$ $K = 0,1$, то при теплоте перехода $Q = 8$ ккал / моль при $T = 18°$ получим $K = 0,18$. Поскольку K есть отношение констант скоростей прямой и обратимой реакций, то можем теперь определить значение константы скорости k_2 при двух температурах:

при $T = 10°$

$$k_2 = 1{,}6 \cdot 10^{-3} \frac{1}{1 + 0{,}1} = 1{,}45 \cdot 10^{-3} \text{ сек.}^{-1},$$

при $T = 18°$

$$k_2 = 4{,}7 \cdot 10^{-3} \frac{1}{1 + 0{,}18} = 4{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ сек.}^{-1},$$

$$E_2 = \frac{2{,}3 \lg \dfrac{4{,}0 \cdot 10^{-3}}{1{,}45 \cdot 10^{-3}}}{\dfrac{1}{R}\left(\dfrac{1}{283} - \dfrac{1}{291}\right)} = 16{,}5 \text{ ккал / моль.}$$

Значение E_2 можно также вычислить по абсолютному значению константы k_2. Для этого заметим, что если $K = 0{,}1$ и $Q = 8$ ккал / моль, то предэкспонент константы равновесия получается равным

$$0{,}1 \cdot e^{\frac{8}{0{,}002 \cdot 281}} \approx 10^5.$$

В то же время согласно основной формуле метода активированного комплекса мы можем написать (пренебрегая значением трансмиссионного коэффициента)

$$k_1 = \frac{kT}{h} \frac{F^*}{F_1} e^{-\frac{E_1}{RT}}, \qquad k_2 = \frac{kT}{h} \frac{F^*}{F_2} e^{-\frac{E_2}{RT}}, \qquad K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{F_2}{F_1} e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

Здесь F_1, F_2, F^* — соответственно суммы состояний молекул активной и неактивной гидроперекисей и активированного комплекса.

Таким образом, мы получаем, что $\frac{F_2}{F_1}$ имеет порядок 10^5. Поскольку активированный комплекс есть состояние промежуточное между F_1 и F_2, то можно предположить, что и сумма состояний активированного комплекса есть величина промежуточная между суммами состояний F_1 и F_2, т. е.

$$\frac{F^*}{F_2} = 10^{-2} \div 10^{-3}.$$

Это предположение позволяет нам определить величину энергии активации E_2 по абсолютному значению константы скорости k_2, например, при $T = 18°$:

$$E_2 = RT \ln\left(\frac{kT}{h} \frac{F^*}{F_2} \frac{1}{k_2}\right) = 16 \div 17{,}5 \text{ ккал / моль.}$$

Таким образом, двумя независимыми путями мы приходим к тому, что энергия активации перехода гидроперекиси ацетила в состояние повышенной реакционноспособности есть величина

$$E_2 = 17 \text{ ккал / моль.}$$

Следовательно, энергия активации обратимого процесса перехода активной гидроперекиси в неактивную форму составляет

$$E_1 = 25 \text{ ккал / моль.}$$

Переход протона — определяющая стадия процесса перестройки гидроперекисей алифатических ацилов в состояние повышенной реакционноспособности

Совершенно очевидно, что процесс образования внутримолекулярной водородной связи не может иметь энергию активации 17 ккал / моль. Таким образом, наши опыты четко показывают, что активная и неактивная форма

гидроперекиси суть две перекиси с различным распределением валентных химических связей.

Как известно, водородная связь может значительно облегчать процесс перехода протона от одного атома к другому [5]. Поэтому представляло интерес выяснить, не связана ли перестройка гидроперекисей в активную форму с переходом протона от одного кислородного атома к другому под действием внутримолекулярной водородной связи. Для решения этого вопроса мы воспользовались методом, развитым Н. Д. Соколовым [5]. Им была выведена формула, связывающая относительное смещение $\Delta\nu$ характеристической частоты ν_0 связи XH, участвующей в образовании водородной связи $X - H \cdots Y$ с энергией активации процесса перехода протона

$$X - H \cdots Y \rightleftarrows X^- \cdots (H - Y)^+.$$

Эта формула имеет вид:

$$E = D\varphi - \varkappa\psi \frac{\Delta\nu}{\nu_0},$$

где D — энергия изолированной связи XH

$$\varphi = [1 - e^{-a(\bar{r} - r_0)}]^2;$$

$\varkappa\psi$ — постоянная, имеющая довольно сложный вид; можно положить ее равной приближенно 140 ккал / моль; a — параметр кривой Морзе изолированной связи XH; r_0 — длина изолированной связи XH; $\bar{r}$ — длина связи XH в активированном комплексе.

Поскольку при низких температурах преобладает активная гидроперекись, можно считать, что поглощение при этих температурах определяется поглощением активной гидроперекиси. Значит частота 3300 см$^{-1}$, полученная для связи OH в гидроперекиси ацила пропионовой кислоты [6], относится к активной гидроперекиси, и мы можем по Н. Д. Соколову вычислить энергию активации перехода протона в активной гидроперекиси. Следовательно, если правильно наше предположение о том, что взаимные переходы двух форм перекиси связаны с переходом протона от перекисного атома кислорода к карбонильному, и обратно, то расчет должен дать нам величину энергии активации перехода протона в активной гидроперекиси порядка энергии активации образования неактивной формы гидроперекиси из активной, т. е. величину порядка 25 ккал / моль.

При расчете мы будем пользоваться следующими значениями входящих в расчетную форму величин: $\nu = 3300$ см$^{-1}$; $\nu_0 = 3680$ см$^{-1}$; $D = 110$ ккал/моль; за неимением данных для перекиси берем значение ν_0 для спиртового гидроксила [6] $r_0 = r_{OH} = 0{,}97$ Å. Длину $\bar{r}$ связи OH в активированном комплексе примем равной полусумме длин связей OH и $O \cdots H$ в исходной молекуле. Для последней величины геометрический расчет группы COOOH с правдоподобными значениями длин связей и валентных углов [2] дает значение $r = 0{,}80$ Å. Поэтому можем принять $\bar{r} = 1{,}38$ Å.

Расчет по формуле Н. Д. Соколова дает в этом случае

$$E = 26 \text{ ккал / моль}^*.$$

---

* Значение может быть несколько завышено, так как геометрический расчет величины $r_{O \cdots H}$ длины связи $O \cdots H$ в молекуле гидроперекиси $R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OOH\end{smallmatrix}$ не учитывает возможного искажения группы COOOH под действием водородной связи, приводящего к уменьшению E. В силу приближенного характера формулы Н. Д. Соколова учет этого искажения не представляется целесообразным.

Полученное совпадение экспериментально определенной величины энергии активации перехода активной гидроперекиси в неактивную и вычисленной энергии активации перехода протона в активной гидроперекиси дает основание предположить, что изменения, происходящие в гидроперекисях алифатических ацилов при перестройке их из одной формы в другую, связаны с перестройкой перекисной группы СОООН, определяющей стадией которой является переход протона от одного кислородного атома к другому под влиянием водородной связи.

Выводы

1. Показано, что температура низкотемпературного воспламенения смесей альдегида, кислорода и соответствующей гидроперекиси ацила (промежуточный продукт окисления) не зависит от содержания активной формы гидроперекиси в смеси.

2. Установлено наличие критического времени закалки, после которого смесь приобретает свойство давать низкотемпературную вспышку. Показано, что это есть время, в течение которого в смеси образуется достаточное количество активной формы гидроперекиси, способное вызвать вспышку при низкой температуре.

3. Выведены кинетические уравнения, позволяющие по зависимости критического времени закалки от полного содержания гидроперекиси в смеси определить сумму мономолекулярных констант скоростей прямой и обратной реакций обратимого перехода гидроперекиси в состояние повышенной реакционноспособности.

4. По полученным значениям сумм констант скоростей оценены энергии активации процессов перехода гидроперекиси в состояние повышенной реакционноспособности ($E_2 = 17$ ккал / моль, и обратно, $E_1 = 25$ ккал/моль).

5. Проведен расчет по формуле Н. Д. Соколова с использованием данных по инфракрасным спектрам поглощения гидроперекиси ацила пропионовой кислоты энергии активации процесса перехода протона от одного кислородного атома к другому в активной (низкотемпературной) гидроперекиси, который дает значение $E = 26$ ккал / моль.

6. На основании совпадения экспериментально определенной энергии активации перехода активной гидроперекиси в неактивную форму и вычисленной энергии активации процесса перехода протона сделан вывод о том, что изменения, происходящие в гидроперекисях алифатических ацилов при перестройке их из одной формы в другую, связаны с перестройкой перекисной группы СОООН, определяющей стадией которой является переход протона от одного кислородного атома к другому под влиянием водородной связи.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
17. VII. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Кинетика окисления альдегидов в газовой фазе, Статья в сборнике «Кинетика цепных реакций окисления», Изд-во АН СССР, М.— Л., 1950.
2. Д. Г. Кнорре, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1951.
3. З. К. Майзус, Г. Я. Тимофеева, Н. М. Эмануэль, ДАН, **70**, 655, 1950.
4. З. К. Майзус, В. М. Чередниченко, Н. М. Эмануэль, ДАН, **70**, 855, 1950.
5. Н. Д. Соколов, ДАН, **60**, 825, 1948.
6. Б. С. Непорент, Т. Е. Павловская, Н. М. Эмануэль и Н. Г. Ярославский, ДАН, **70**, 1025, 1950.
7. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, ч. 2, 413, М.— Л., 1949.

ОБ АДСОРБЦИОННОЙ ТЕОРИИ ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

II. ДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА С ПОЛЯРИЗУЕМЫХ КАТОДОВ

Н. И. Кобозев

Как уже указывалось [1], никакая теория перенапряжения и, вообще, электродных процессов, не может считаться обоснованной, если она не способна объяснить наряду с поляризацией также и процесс деполяризации, т. е. десорбции водорода с поляризуемого катода*.

В нашей первой работе [2] были установлены три пути такой десорбции:

I. Эмиссия в виде Н-атомов (или H_3O-комплексов):

$$\mathrm{Me\bar{H} \rightarrow Me + H}$$

или

$$\mathrm{MeH_3O \rightarrow Me + H_3O}.$$

II. Поверхностная рекомбинация в виде нормальных или возбужденных молекул:

$$\mathrm{Me}{\scriptstyle\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}} \begin{matrix} \nearrow \mathrm{Me + H_2} \\ \searrow \mathrm{Me + H_2'} \end{matrix}$$

III. Электрохимическая рекомбинация в виде тех же молекул:

$$\mathrm{Me}\overset{\ominus}{\underset{H}{}} + \mathrm{H_3O^+} \begin{matrix} \nearrow \mathrm{Me + H_2 + H_2O} \\ \searrow \mathrm{Me + H_2' + H_2O} \end{matrix}$$

Остановимся коротко на анализе этих процессов и оценке их скоростей.

I. Эмиссия Н-атомов

Скорость процесса выражается ранее приведенным уравнением ([4], уравнение (22)):

$$i_{\text{эмисс}} = 0{,}96 \cdot 10^5 \cdot \nu_H c_H e^{-\frac{\varphi_{MeH}}{RT}} \frac{\text{A}}{\text{см}^2}, \tag{1}$$

или, выразив c_H через степень заполнения α_H, получим

$$i_{\text{эмисс}} = 10^{-3} \cdot \nu_H \cdot \alpha_H e^{-\frac{\varphi_{MeH}}{RT}} \frac{\text{A}}{\text{см}^2}. \tag{2}$$

при $\nu_H = 10^{13}$

$$i_{\text{эмисс}} = 10^{10} \cdot \alpha_H \cdot e^{-\frac{\varphi_{MeH}}{RT}} \frac{\text{A}}{\text{см}^2}. \tag{3}$$

* Теория замедленного разряда Фольмера оставляла совсем без внимания судьбу выделяющихся на катоде Н-атомов. Этот же недостаток свойствен и развитию этой теории в работах А. Н. Фрумкина с сотрудниками. Эти авторы стараются [3] заполнить этот пробел и рассматривают процесс десорбции катодного водорода с точки зрения теории замедленного разряда. Анализ их расчетов дается ниже.

Особенно сильно эмиссия Н-атомов из-за малой энергии связи Ме — Н выражена в «предельной группе» катодов (см. [4]), типичным представителем которых является ртуть, обладающая φ_{MeH} во всяком случае меньше 8,5 ккал; ее вероятное значение лежит около 6 ккал (см. [4]). У таких катодов практически весь токоотвод совершается по эмиссионному механизму, т. е.

$$i = i_{эмисс} \cdot \tag{4}$$

Расчет $i_{эмисс}$ для интервала φ_{MeH} от 6 до 8,5 ккал (считая последнее значение за максимальное) дает

$$i_{эмисс} = \begin{cases} 4{,}5 \cdot 10^5 \alpha_H \\ 7 \cdot 10^3 \alpha_H \end{cases} \frac{A}{см^2}, \tag{5}$$

т. е. предельный токоотвод составляет от 7000 до 450 000 А/см².

Следовательно, чтобы обеспечить весь токоотвод через эмиссию Н-атомов при плотности тока 0,1 А/см², достаточно степени заполнения ртутного катода Н-атомами:

$$\alpha_{H(0,1)} = \begin{cases} 2{,}2 \cdot 10^{-7}, \\ 1{,}4 \cdot 10^{-5}. \end{cases}$$

Единственно прямой и надежный способ расчета $i_{эмисс}$ дается уравнениями (1), (2), (3), если взяты правильные значения входящих в них параметров.

Мы видели [4], что А. Н. Фрумкин с сотрудниками для φ_{MeH} всюду брали явно ошибочные сильно завышенные величины (для φ_{HgH} от 19 до 33 ккал вместо 6).

Неудивительно поэтому, что они всюду получали очень сильно преуменьшенные значения для $i_{эмисс}$. Если, например, взять по Фрумкину φ_{HgH} от 19 до 33 ккал, то для $i_{эмисс}$ получается значение от $1{,}6 \cdot 10^{-4} \alpha_H$ — до $1{,}2 10^{-14} \cdot \alpha_H \frac{A}{см^2}$, т. е. в 10^7 — 10^{19} (!) раз ниже правильного значения.

Резюмируя сказанное, а также анализ, данный в примечании, можно сказать, что все расчеты А. Н. Фрумкина с сотрудниками величины $i_{эмисс}$ неверны, будучи основаны, с одной стороны, на ошибочных значениях φ_{HgH}, а с другой — на фиктивной величине p_H («равновесного» давления атомарного водорода над поляризуемым катодом).

Примечание. А. Н. Фрумкин с сотрудниками [3] приводят два косвенных способа вычисления $i_{эмисс}$.

Оба они обоснованы на использовании величины «равновесного» давления атомного водорода (p_H) над поляризуемым катодом. В первом способе это давление вычисляется по уравнению Нернста для обратимых электродов (как в работе В. С. Багоцкого и З. А. Иофа); во-вторых, — через адсорбционное равновесие. Оба эти пути расчета основаны на абсолютно неправдоподобном допущении существования равновесия: $MeH \rightleftarrows Me + H$, которое А. Н. Фрумкин с сотрудниками приписывают мне и Н. И. Некрасову, вопреки нашим категорическим указаниям на его отсутствие (см. [1], а также выдержки из наших работ [4]). В моей первой заметке было показано, что вычисление величины p_H для поляризуемых катодов при помощи равновесно-термодинамических соотношений (безразлично будет ли это уравнение Нернста или уравнение равновесной адсорбционной изотермы) представляет грубую термодинамическую ошибку, ведущую к нарушению 2-го начала и к получению perpetuum mobile 2-го рода.

Мною также была показана очевидная несостоятельность попытки А. Н. Фрумкина с сотрудниками при помощи термодинамики судить о промежуточных состояниях системы — образовании атомного водорода в прикатодном слое.

В [3] эти авторы не привели ни одного действительного возражения против моей критики, но и не признали своих ошибок, выставляя вместо четкой аргументации необоснованные контробвинения.

Так, например, на мое замечание о неспособности термодинамики на основании равновесных соотношений судить о промежуточных стадиях процесса, что сделано в статье В. С. Багоцкого и З. А. Иофа [5] (казалось бы о чем спорить?), А. Н. Фрумкин с сотрудниками отвечают буквально следующее: «Однако Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов вычисляют чисто термодинамическим путем (?) поверхностную концентрацию адсорбированного атомарного водорода и, как было только-что показано, формулы Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова в действительности ведут к значениям θ (т. е. α_H), а следовательно $i_{эмисс}$, близким к полученным нами». А. Н. Фрумкину с сотрудниками следовало бы проявлять больше точности в своих словах.

Во-первых, я и Н. И. Некрасов, как на это уже указывалось, вычисляли «чисто термодинамическим путем» не концентрацию адсорбированных Н-атомов, а электродный потенциал, создаваемый этими атомами; концентрация же адсорбированных Н-атомов определялась нами из кинетики десорбции водорода с поляризуемого катода. В этом легко можно убедиться, прочтя наши работы (см. об этом [4]).

Во-вторых, если даже допустить на минуту, что я и Н. И. Некрасов сделали приписываемую нам грубую ошибку, — разве это нейтрализует ошибку З. А. Иофа и В. С. Багоцкого? Разве от этого их ошибочные расчеты «равновесного» давления атомарного водорода становятся правильными?

Они научно ошибочны во всех случаях, как противоречащие 2-му началу, совершенно независимо от того, что А. Н. Фрумкину с сотрудниками хочется приписать мне и Н. И. Некрасову. Можно лишь удивляться такому методу ведения научной дискуссии, когда оппоненту приписываются ошибочные, никогда им не высказывавшиеся взгляды, затем на основании этих «взглядов» делаются явно ошибочные расчеты, а когда указывается на эти ошибки, то заявляется, что расчеты сделаны на основе «взглядов» оппонента и поэтому «эта часть критики совершенно неосновательна».

На мое замечание о незаконности вычисления давления атомарного водорода над поляризуемым катодом по уравнению Нернста, так как это уравнение применимо только к равновесным состояниям, а состояние такого катода стационарно, но ни в коем случае не равновесно (казалось бы и здесь спорить не о чем), А. Н. Фрумкин с сотрудниками, применяя тот же метод, утверждают, что эти вычисления произведены ими «на основе предпосылок теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова» (что совершенно не отвечает действительности). Однако они тут же вынуждены признать, что «согласно Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову такое равновесие в ходе электролитического выделения водорода не осуществляется и не может осуществиться...» (это, конечно, верно) и что их расчеты «вовсе не предполагают реального осуществления равновесия между адсорбированными атомами водорода и свободными атомами водорода в объеме раствора».

Казалось бы вопрос предельно ясен, так как отсюда можно сделать только один вывод: раз такое равновесие реально не существует, то и все расчеты, сделанные на основе его допущения (т. е. при помощи «равновесного» давления Н-атомов, p_H) — неверны.

Но, оказывается, это не так. Признав фиктивность рассчитанного ими «равновесия» ($MeH \rightleftarrows Me + H$), А. Н. Фрумкин с сотрудниками вместе с этим заявляют, что «это, однако, не препятствует (?) использованию величины p_H» и что вычисление этой величины при помощи уравнения Нернста правильно, «если (добавляют они) считать верными предпосылки теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова».

Это рассуждение вызывает полное недоумение. Ведь если наша теория верна и верны рассуждения авторов (применение равновесного уравнения Нернста), то каким образом можно отсюда получить результат (величину p_H), тоже будто бы верный, но опровергающий эту же теорию?

А ведь А. Н. Фрумкин с сотрудниками полагают, что их величина p_H «опровергает» нашу теорию.

С другой стороны, если А. Н. Фрумкин с сотрудниками считают (основательно или нет, это другой вопрос) нашу теорию неверной, то тогда с их точки зрения неверны и вычисления величины p_H.

Спрашивается — зачем же сделаны эти неверные расчеты, и как можно пользоваться неверной величиной p_H для вычисления $i_{эмисс}$ и для оценки роли свободного атомарного водорода в электродных процессах, что делают эти авторы в своих статьях?

Из этого логического круга нет выхода. Поэтому, видя невозможность всерьез отстаивать реальность своей величины «равновесного» давления, А. Н. Фрумкин с сотрудниками под конец заявляют об использовании «p_H в качестве расчетной величины» и добавляют, что можно и совсем «не вводить понятия о величине p_H, а ограничиться рассмотрением термодинамических свойств адсорбированного водорода, строго следуя Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову». (Мы уже видели, что значит в понимании А. Н. Фрумкина и сотрудников «строго следовать Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову».)

Я думаю, что вопрос о введенной А. Н. Фрумкиным с сотрудниками величине p_H и всех основанных на ней расчетах может считаться полностью решенным, учтя

следующие признания этих авторов: 1) что равновесие, отвечающее этой величине, реально не существует; 2) что эта величина носит не физически реальный, а фиктивный («расчетный», как они это называют) характер и 3) что без нее можно вполне обойтись в теории перенапряжения. Следует только напомнить авторам, что наука имеет дело не с фикциями, а с реальными и только с реальными явлениями.

Поэтому остается неясным: зачем А. Н. Фрумкин с сотрудниками в трех своих работах отвели так много места фиктивной и ненужной величине $p_{\rm H}$, и каким образом на основании подобной величины они считают возможным судить о реальной роли Н-атомов в электродном процессе.

В своей критической статье я также указал на явную «ошибочность исходного представления авторов (А. Н. Фрумкина с сотрудниками), полагавших, что если термодинамическому потенциалу газовой фазы при равновесии отвечает определенный потенциал электрода, то, и наоборот, тому же потенциалу электрода, но достигнутому путем поляризации, должно отвечать состояние системы, совпадающее с термодинамически равновесным». Ошибка, опять-таки, очевидна. Именно и только на подобном ошибочном допущении и может основываться применение уравнения Нернста к поляризуемому катоду, сделанное в работах А. Н. Фрумкина с сотрудниками. Что же отвечают эти авторы? Подвергают ли они анализу мое утверждение, выясняют ли степень его состоятельности? Ничего подобного. Вместо этого помещается следующий абзац, смысл которого остается закрытым для читателя: «Утверждение Н. И. Кобозева об ошибочности „и исходного представления... (дальше следует приведенная выше цитата из моей статьи)“ — совершенно непонятно. Как раз Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, когда речь идет об определении концентрации адсорбированных атомов, исходят сами из аналогичного допущения (?), неправильность которого показана в начале нашего ответа».

Как видно, вместо четкого анализа опять предлагается «логический ребус». Что́ в моем замечании «совершенно непонятно»? Каким образом я и Некрасов могли «сами» исходить «из аналогичного допущения», когда концентрация Н-атомов, как уже не раз указывалось, вычислялась нами не термодинамически, а кинетически? И неправильность чего же «показана в начале [3]», если я и Н. И. Некрасов никогда не исходили из подобного представления?

По поводу этого места и ряда других у А. Н. Фрумкина с сотрудниками [3] следует сказать, что непонятность аргументации никак не может усиливать ее научную убедительность, если только авторы не рассчитывают, что им «поверят на слово».

Я полагаю, что в результате анализа, данного в моих предыдущих статьях [1, 4] и здесь, термодинамические ошибки А. Н. Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого в анализе проблемы перенапряжения — вполне очевидны. Если эти авторы не согласятся с моим анализом, я готов его продолжить и уточнить.

В качестве последнего термодинамического вопроса разберу возможную величину выхода Н-атомов с поляризуемых катодов за счет энергии перенапряжения.

А. Н. Фрумкину с сотрудниками «осталось непонятным, как можно решать» в пределах первого начала «задачи, основываясь на значениях свободной энергии».

В данном случае это возможно и этот вопрос следует решать именно так по следующим основаниям: перенапряжение представляет вид свободной энергии, выделяемой на катоде при его поляризации. Это количество свободной энергии при всех дальнейших процессах может только уменьшаться или, в предельном случае, оставаться постоянным. Максимально возможный выход атомного водорода отвечает этому предельному случаю и будет равняться $\frac{\Delta E}{0{,}5 D_{\rm H_2}}$, так как только при этом условии вся свободная энергия перенапряжения переходит в свободную энергию атомного водорода и $\Delta F = \text{const}$. Поскольку для предельного случая выполняется условие с о х р а н е н и я с в о б о д н о й э н е р г и и, расчет должен делаться совершенно аналогично тому, как по первому началу рассчитываются количества прореагировавшего вещества по затраченному или выделенному теплу.

II. Поверхностная рекомбинация

В первой работе с Н. И. Некрасовым процесс поверхностного соударения и рекомбинации адсорбированных Н-атомов был рассчитан в предположении, эквивалентном тому*, что некоторая часть атомов, способных выскочить из потенциальных ямок на поверхности адсорбента, движется и сталкивается с другими атомами подобно молекулам свободного газа.

---

* В нашей работе мы считали, что́ движутся все атомы, но со скоростью, составляющей $e^{-\frac{\varphi_{\rm MeH}}{RT}}$ — долю от газокинетической. Оба эти способа расчета вполне эквивалентны.

Доля таких подвижных атомов определяется членом

$$e^{-\beta\frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}}, \qquad (7)$$

где β показывает ту часть энергии связи, которую должен преодолеть H-атом, чтобы выйти из потенциальной ямы. Тогда, по кинетической теории газов, полное число рекомбинирующих в 1 сек. H-атомов на катоде будет равно

$$v_{\text{рек}} = 4d_{\text{H}}U_{\text{H}}c_{\text{H}}^2 e^{-\beta\frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}} \frac{\text{атомов}}{\text{см}^2\cdot\text{сек}}. \qquad (8)$$

Подставляя

$$c_{\text{H}} = 6\cdot 10^{15}\cdot\alpha_{\text{H}}\frac{\text{атомов}}{\text{см}^2} \quad \text{и} \quad U_{\text{H}}^* \approx 10^5\frac{\text{см}}{\text{сек}}$$

для $T = 300°$K, получим

$$v_{\text{рек}} = 2{,}4\cdot 10^5\alpha_{\text{H}}^2 e^{-\beta\frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}} \frac{\text{г-ат}}{\text{см}^2\cdot\text{сек}}. \qquad (9)$$

Это отвечает плотности рекомбинационного тока (в круглых цифрах):

$$i_{\text{рек}} = 2{,}4\cdot 10^{10}\,\alpha_{\text{H}}^2 e^{-\beta\frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}} \frac{\text{A}}{\text{см}^2}. \qquad (10)$$

Если положить β или φ_{MeH} равным нулю, то получим предельный случай вполне свободного двухмерного газа, для которого

$$i_{\text{рек (пред)}} = 2{,}4\cdot 10^{10}\,\alpha_{\text{H}}^2 \ \text{A}/\text{см}^2. \qquad (11)$$

Понятно, что подобный случай является физически нереальным. Фрумкин с сотрудниками считают этот расчет неудовлетворительным, так как он «содержит большое число произвольных допущений».

Вместо этого они для вычисления $i_{\text{рек}}$ пользуются уравнением, выведенным М. И. Темкиным [уравнение (21) в их статье], в которое для целей расчета вводится ряд упрощений (трансмиссионный коэффициент, а также сумма состояний адсорбированного атома и активированного комплекса полагаются равными единице; энергия активации поверхностной миграции принимается равной нулю). В результате А. Н. Фрумкин с сотрудниками получают следующее уравнение для тока рекомбинации, по которому и производят свои расчеты**

$$i_{\text{рек}} = 5\cdot 10^{10}\,\alpha_{\text{H}}^2 \ \text{A}/\text{см}^2.$$

Как видно, это уравнение почти точно совпадает с нашим уравнением (11) для предельного случая — рекомбинации свободных частиц, т. е. представляет его упрощенную модификацию.

Поэтому ничего нового уравнение М. И. Темкина в рассмотрение поверхностной рекомбинации не вносит. При этом обнаруживается, — чего

* Еще ранее мною и С. С. Васильевым на основании теоремы вириала было показано, что уже при сравнительно небольшой энергии связи компонента скорости, нормальная к поверхности, практически целиком атрофируется.

** Дано в наших обозначениях; у них $v_{\text{рек}} = 5\cdot 10^{10}\,\theta^2$ A/см²; $\theta = \alpha_{\text{H}}$ = степени заполнения.

А. Н. Фрумкин с сотрудниками, видимо, не заметили, — что в результате введенных упрощений скорость этой рекомбинации рассчитывается ими на основе совершенно нереального предположения, что все адсорбированные Н-атомы ведут себя, как вполне свободные частицы. Очевидно, что расчет этих авторов носит вполне фиктивный характер, и их вывод: «что при заполнении θ (или α_{H}) $= 1{,}4 \cdot 10^{-6}$ реакция рекомбинации протекает с достаточной скоростью, чтобы обеспечить прохождение тока плотностью 0,1 А / см²»,— является грубо ошибочным. В действительности $i_{рек}$ на много порядков ниже предельного значения. Например, каждые 2,76 ккал в величине $\beta\varphi_{MeH}$ понижают скорость рекомбинации в сто раз.

Но одной энергетической поправки недостаточно, так как поверхностные атомы, выбравшиеся из потенциальных ямок, все же не могут двигаться, как свободные частицы из-за столкновения с атомами решетки.

Уточним расчет $i_{рек}$, приняв во внимание эти столкновения. При поверхностной концентрации Н-атомов $c_H \frac{атомов}{см^2}$ среднее расстояние между соседними атомами будет равно*

$$L \doteq \frac{\sqrt{10^{15}}}{2{,}3} \cdot \frac{1}{\sqrt{\alpha_H}} \text{ см.} \qquad (12)$$

Пусть свободный пробег Н-атома, выбравшегося из потенциальной ямки, будет λ; он имеет порядок межатомного расстояния в решетке катода, т. е. около 10^{-8} см. Тогда чтобы Н-атому пройти расстояние до соседнего Н-атома, ему придется сделать пробегов

$$Z = \frac{L^2}{\lambda^2} \qquad (13)$$

и пройти путь

$$\mathscr{L} = Z \cdot \lambda \text{ см.} \qquad (14)$$

Если скорость перемещения Н-атома будет U_H, то на это понадобится время:

$$t = \frac{\mathscr{L}}{U_H} = \frac{L^2}{U_H \lambda} \doteq \frac{1}{5{,}3} \cdot 10^{-15} \frac{1}{\alpha_H U_H \lambda} \text{ сек.} \qquad (15)$$

Вероятность того, что Н-атом, продиффундировавший на расстояние L, встретит один из соседних Н-атомов, будет**

$$W = 6 \frac{2d_H}{2\pi L} \simeq 2 \frac{d_H}{L} = \sqrt{6 \cdot 10^{15}} \sqrt{\alpha_H}\, d_H. \qquad (16)$$

Следовательно, все c_H атомов за t секунд испытают число столкновений

$$W \cdot c_H = (6 \cdot 10^{15})^{3/2} \alpha_H^{3/2} d_H e^{-\beta \frac{\varphi_{MeH}}{RT}}, \qquad (17)$$

а за 1 сек. столкнется и рекомбинирует

$$v_{рек} = 1{,}5 \cdot 10^{16} d_H U_H \alpha_H^{2,5} e^{-\beta \frac{\varphi_{MeH}}{RT}} \frac{г\text{-}ат}{см^2 \cdot сек}. \qquad (18)$$

* Мы предполагаем, что Н-атомы, в среднем, образуют гексагональную упаковку, при которой один шестиугольник приходится на три атома и каждый атом имеет шесть соседей на расстоянии L.

** У каждого Н-атома при гексагональной упаковке шесть соседей; кроме того, для столкновения нужно брать удвоенный диаметр.

Подставив величины $d_H \approx \lambda \approx 10^{-8}$ см и $U_H = 10^5$ см / сек*, получим для плотности тока рекомбинации

$$i_{рек} = 1{,}5 \cdot 10^{10}\, \alpha_H^{2,5}\, e^{-\beta \frac{\varphi_{MeH}}{RT}} \text{ А / см}^2; \tag{19}$$

при $\beta\varphi_{MeH} = 0$

$$i_{рек\,(пред)} = 1{,}5 \cdot 10^{10}\, \alpha_H^{2,5} \text{ А / см}^2. \tag{20}$$

Как видно, полученное выражение для $i_{рек}$, с учетом столкновений Н-атомов с атомами решетки**, отличается от первоначального [уравнение (10)] более высокой степенью α_H ($\alpha_H^{2,5}$ вместо α_H^2). Это отличие, мало сказывающееся при больших степенях заполнения, при малых α_H, которые нас интересуют в первую очередь, дает весьма существенное снижение скорости рекомбинации. Например, при $\alpha_H = 10^{-5}$ торможение рекомбинации атомами решетки достигает 500 раз (без учета энергетического члена). Неучет этого фактора (наряду с энергетическим) составляет крупную ошибку в расчетах А. Н. Фрумкина с сотрудниками.

Для численных расчетов $i_{рек}$ следует задаться величиной β. Это единственный произвольный параметр в нашем уравнении.

Исходя из энергии активации диффузии водорода в металлах типа Pt, Pd, Fe, составляющей 15—20 ккал, т. е. 40—50% от энергии связи Me — H, для β можно принять около 0,5. Конечно, нужно помнить об условности этой цифры и о том, что она не обязана быть одинаковой для всех катодов. Поэтому расчет $i_{рек}$ носит более иллюстративный характер.

Для ртутного катода $\varphi_{HgH} \approx 6$ ккал, откуда (положив $\beta = 0{,}5$) получим

$$i_{рек} = 1{,}7 \cdot 10^7\, \alpha_H^{2,5} \text{ А / см}^2. \tag{21}$$

Таблица 1

α_H	$i_{эмисс}$, А/см²	$i_{рек}$, А/см²
10^{-6}	0,45	10^{-7}
10^{-5}	4,5	$3 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	45	10^{-2}
10^{-3}	450	3
10^{-2}	4500	1020
10^{-1}	45000	306000
1	$4{,}5 \cdot 10^5$	10^8

Значения плотности эмиссионного и рекомбинационного тока сопоставлены для ртути в таблице.

Как видно, для реальных степеней заполнения (ниже 10^{-3}) эмиссионный токоотвод в тысячи и миллионы раз превышает рекомбинационный.

---

* Вместо газокинетической скорости U_H, можно ввести частоту колебаний адсорбированного Н-атома (ν_H) и считать, что его перемещение по решетке совершается с частотой $\nu_H\, e^{-\beta \frac{\varphi_{MeH}}{RT}}$ раз в сек., причем за каждый такой акт атом совершает смещение, равное λ. Тогда скорость перемещения U_H будет равна $\lambda \cdot \nu_H\, e^{-\beta \frac{\varphi_{MeH}}{RT}}$, и, полагая $\nu_H = 10^{13}$ и $\lambda = 10^{-8}$, получим то же значение $\lambda \cdot \nu_H = U_H = 10^5$ см / сек.

** Правильность полученного нами выражения для $i_{рек}$ может быть проверена следующим образом: если исключить столкновения Н-атомов с атомами решетки, то тогда $\lambda = L$, и отсюда сразу получается (с точностью до десятых долей в числовом коэффициенте) обычное выражение [уравнение (11)] (при $\beta = 0$) $i_{рек}$ для свободного газа: $i_{рек\,(пред)} = 2{,}2 \cdot 10^{10}\, \alpha_H^2$ А / см².

Из приведенного в сноске расчета* видно, что этот результат для ртути не меняет своего смысла при вариации β от 0 до 1.

На рис. 1 изображен график $\lg i_{эмисс \cdot рек}$ по $\lg \alpha_H$ для катодов с разной энергией связи Ме — Н (β всюду принято равным 0,5). Наиболее наглядно соотношение между эмиссионным и рекомбинационным токоотводом выражается величиной заполнения (α'_H и плотностью тока (i'), при которых оба эти токоотвода сравниваются) (табл. 2).

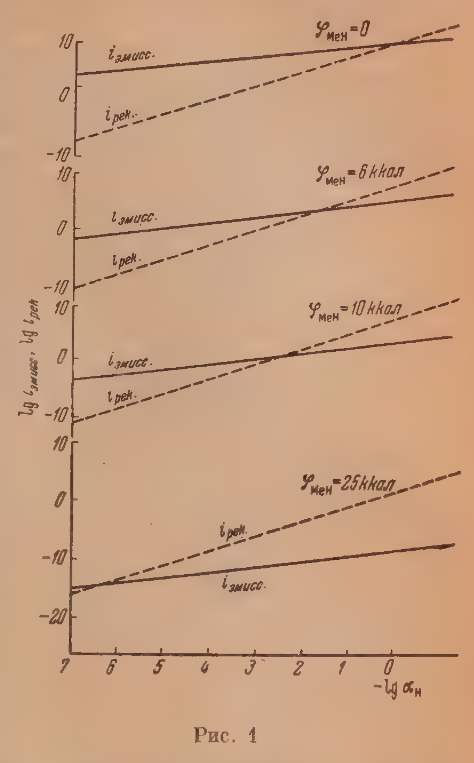


Рис. 1

Как видно, в «предельной группе» катодов эмиссионный токоотвод при обычных плотностях тока значительно превышает рекомбинационный. Возможно, что на некоторых катодах, например Cd, Pb, при очень больших плотностях тока устанавливается смешанная эмиссионно-рекомбинационная десорбция.

Для катодов с $\varphi_{МеН} \approx 25$ ккал (например Ag) рекомбинация уже сильно обгоняет эмиссию. При этом заметная плотность тока достигается только при значительных степенях заполнения (0,1—0,2), при которых уже идет достаточно сильная электрохимическая рекомбинация (см. ниже). Для катодов с низким перенапряжением (большая $\varphi_{МеН}$), например для Pt, при $\beta = 0,5$ оказывается невозможным достигнуть силы рекомбинационного тока больше $0,5 \cdot 10^{-8}$ А/см² (при $\alpha_H = 1$); при $\beta = {}^1/_3$ это значение поднимается до $3 \cdot 10^{-3}$ А/см², т. е. все же оказывается недостаточным, чтобы обеспечить весь токоотвод (например, 0,1 А/см²). Для таких

Таблица 2

Металл		$\varphi_{МеН}$ ккал	α'_H	i' А/см²
«Идеальный катод»		0	0,8	10^{10}
Предельная группа катодов	Hg	~6	0,02	10^4
	Cd, Tl, Pb	~10	0,0045	6
	Ag	~25	$0,7 \cdot 10^{-6}$	10^{-14}

* Рассчитаем еще два крайних варианта для ртути. Первый,— когда $\beta = 0$; тогда $i_{рек} = 2,5 \cdot 10^9 \alpha_H^{2,5}$ А/см² и для рекомбинационного токоотвода $i = 0,1$ А/см² потребуется степень заполнения $1,4 \cdot 10^{-5}$, против $2,1 \cdot 10^{-7}$ для эмиссионного токоотвода. Второй,— когда $\beta\varphi_{HgH} = 8,5$ ккал (наибольшее возможное значение); в этом случае $i_{рек} = 1,75 \cdot 10^3 \alpha_H^{2,5}$ и для рекомбинационного токоотвода $i = 0,1$ А/см² понадобится степень заполнения $2,10^{-2}$.

катодов основным путем деполяризации является электрохимическая рекомбинация *.

III. Электрохимическая рекомбинация

Процесс электрохимической рекомбинации

$$Me_H^{\ominus} + H_3O^+ \rightarrow Me + H_2 + H_2O,$$

как один из основных механизмов деполяризации катодов с большой энергией связи Ме—Н и с малым перенапряжением (Pt, Ni, Fe), был предложен мною и Некрасовым и описан следующим уравнением

$$i_{\text{эх. рек}} = 2 \cdot i \cdot \alpha_H \ A/см^2, \qquad (22)$$

где $i_{\text{эх. рек}}$ — токоотвод при помощи этого механизма, i — плотность поляризующего тока. Если весь токоотвод совершается через электрохимическую рекомбинацию, то

$$i_{\text{эх. рек}} = i \text{ и } \alpha_H = 0{,}5. \qquad (23)$$

Это — предельная степень заполнения поляризуемого катода.

Примечание

А. Н. Фрумкин с сотрудниками утверждают, что наш расчет неправилен и предлагают другой, основанный на теории замедленного разряда.

В основу их расчета положено дополнительное допущение, что разрядка H_3O^+-ионов идет значительно легче на участках, занятых Н-атомами, чем на свободной поверхности металла:

а) Медленный процесс разрядки: $Me\ominus + H_3O^+ \rightarrow Me \cdot H + H_2O$.

б) Быстрый процесс разрядки: $Me \cdot \underset{\ominus}{H} + H_3O^+ \rightarrow Me + H_2 + H_2O$.

Принимая для предэкспоненциального множителя процесса разрядки величину 10^4 А/см² (ее обоснование в статье Фрумкина с сотрудниками не дается), эти авторы получают

$$i_{\text{эх. рек}} = 2 \cdot 10^4 \alpha_H \ A/см^2.$$

Отсюда оказывается, что для электрохимического рекомбинационного токоотвода 0,1 А/см² достаточно степени заполнения $\alpha_{H\,(0,1)} = 5 \cdot 10^{-6}$. Сопоставляя эту цифру с $\alpha_{H\,(0,1)}$ для эмиссионного токоотвода (как мы видели ошибочно рассчитанного ими из-за сильно преувеличенных значений $\varphi_{HgH} = 19-33$ ккал), А. Н. Фрумкин с сотрудниками приходят к выводу, что электрохимическая рекомбинация значительно превышает эмиссию и способна обеспечить всю десорбцию в виде молекулярного водорода.

Покажем необоснованность этих расчетов. Если представление о замедленности разрядки H_3O^+-ионов является весьма сомнительным, то дополнительная гипотеза о снятии этого торможения (почему-то?) вблизи адсорбированных Н-атомов представляется уже вполне спекулятивной: H_3O^+-ионам двойного слоя приписывается какая-то специальная способность «охотиться» за высаживающимися Н-атомами: как только на поверхности катода появляется Н-атом, рядом с ним сейчас же разряжается H_3O^+-ион и уводит его с катода в виде молекулы H_2.

При помощи подобных допущений ad hoc можно создать иллюзию объяснения любого явления. Однако ближайший анализ показывает неудовлетворительность подобной концепции. Помимо искусственности и бездоказательности расчет А. Н. Фрумкина с сотрудниками явно неудовлетворителен со следующих сторон: во-первых, он предполагает, что все адсорбированные на катоде Н-атомы спарены с электронами в комплекс $H\ominus$, чего в действительности может и не быть.

Рассматривая образование $H\ominus$, как флуктуацию, т. е. не приписывая какого-либо положительного или отрицательного взаимодействия между $H_{\text{адс}}$ и электроном, получим

$$\alpha_{H\ominus} = \alpha_H (1 - e^{-\alpha_e}),$$

* Все эти расчеты сделаны для средней энергии связи MeH. Так как на реальных поверхностях имеется определенное распределение участков по энергии адсорбционной связи, то всегда найдутся участки с сильно пониженной φ_{MeH} по сравнению со средним значением, которые будут обуславливать некоторую слабую эмиссию Н-атомов даже с катодов с умеренным перенапряжением (Ag, Cu).

где $\alpha_{H\ominus}$ — степень заполнения катода $H\ominus$-комбинациями, α_e — среднее число электронов, приходящееся на участок поверхности, равной площади Н-атома (около 10^{-16} см²), т. е. степень заполнения ячеек электронами. Как видно, $\alpha_{H\ominus} \approx \alpha_H$ только в том случае, если α_e больше единицы.

Если же $\alpha_e < 1$, то

$$\alpha_{H\ominus} = \alpha_H \cdot \alpha_e.$$

Это — один источник ошибок в расчете А. Н. Фрумкина с сотрудниками.

Другой источник — достаточно произвольная величина предэкспоненциального множителя для реакции разрядки (10^4 А / см²). По данным этих же авторов с таким же основанием можно взять и величину $2 \cdot 10^{-3}$ А / см², а может быть и меньшую.

Третий основной источник ошибок заключается в том, что А. Н. Фрумкин с сотрудниками, предполагая, «что при значительных перенапряжениях величина энергии активации реакции... (электрохимической рекомбинации.—*Н. К.*) мала», при расчете просто положили ее равной нулю. Между тем достаточно, чтобы эта энергия равнялась весьма небольшой величине, 2—3 ккал, чтобы вычисленная скорость электрохимической рекомбинации уменьшилась в 30—130 раз.

Наконец, считая, что энергия активации электрохимической рекомбинации понижается с увеличением перенапряжения, нужно считаться и с обратным выводом: что она растет с понижением потенциала. Отсюда следует, что, немного понижая потенциал катода, можно очень резко затормозить эту реакцию и свести на нет ее роль в десорбции водорода. Действительно, беря для фольмеровского коэффициента α обычное значение 0,5, найдем, что понижение перенапряжения на каждые 0,1 V должно повышать энергию активации на 1,15 ккал и снижать скорость реакции приблизительно в 7 раз. Следовательно, понижение перенапряжения на 0,3 V уменьшит скорость электрохимической рекомбинации приблизительно в 350 раз. Проделанный анализ показывает, что расчет $i_{\text{эх. рек}}$ А. Н. Фрумкина с сотрудниками предельно «оптимистичен», т. е. сделан для физически нереального случая в предположении, что все Н-атомы скомбинированы с электронами ($\alpha_e = 1$), что энергия активации процесса равна нулю ($\varepsilon = 0$) и что предэкспоненциальный множитель имеет наивысшее значение (10^4). Чтобы придать расчетам А. Н. Фрумкина с сотрудниками элементы реальности, нужно положить

$$i_{\text{эх. рек}} = \left.\begin{matrix} 2 \cdot 10^3 \\ 10^4 \end{matrix}\right\} \cdot 2 \cdot \alpha_e \cdot \alpha_H \, e^{\frac{\varepsilon}{RT}} \text{ А / см}^2.$$

Полагая, например, $\alpha_e = 0{,}5$ и $\varepsilon = 3$ ккал (весьма умеренная энергия активации), получим

$$i_{\text{эх. рек}} = \left\{\begin{matrix} 14 \cdot \alpha_H \\ .0 \cdot \alpha_H \end{matrix}\right. \text{ А / см}^2 \text{ (вместо } 2 \cdot 10^4 \alpha_H \text{ А / см}^2 \text{ у А. Н. Фрумкина с сотрудниками).}$$

Следовательно, для электрохимически-рекомбинационного токоотвода (например, 0,1 А / см²), по механизму, предполагаемому А. Н. Фрумкиным с сотрудниками, требуется степень заполнения, значительно бо́льшая, чем при эмиссионном токоотводе; например, на ртутном катоде для этого потребуется α_H от $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ до $7 \cdot 10^{-3}$, т. е. приблизительно в 10^4 раз больше, чем в случае эмиссионного механизма ($\alpha_H = 2 \cdot 10^{-7}$). Нужно указать, что эмиссионный токоотвод в случае ртути превышает в 20 с лишним раз даже максимальную неверную, очень сильно преувеличенную цифру А. Н. Фрумкина с сотрудниками для $i_{\text{эх. рек}}$.

Проанализируем подробней процесс электрохимической рекомбинации. По нашей теории сила поляризующего тока составляет разность между количеством разряжающихся на катоде в 1 сек. H_3O^+-ионов двойного слоя (I) и количеством Н-атомов, ионизирующихся и переходящих с катода обратно в двойной слой ($r_i \cdot \alpha_H$) *:

$$i = I - r_i \cdot \alpha_H, \tag{24}$$

где r_i — скорость ионизации и перехода в двойной слой, отвечающая моноатомарному слою адсорбированных Н-атомов.

Примем, что токоотвод осуществляется двумя способами — через эмиссию

* В данном случае можно величину α_e' (см. ниже) включить в величину I, так как она одинаково входит в оба уравнения [(24) и (25)] и поэтому выпадает из конечного выражения для α_H.

Н-атомов и через электрохимическую рекомбинацию (так как нам важно сравнить именно эти механизмы); тогда

$$i = 2 \cdot I\alpha_H + r_{\text{эмисс}} \cdot \alpha_H, \tag{25}$$

где $r_{\text{эмисс}}$ отвечает скорости эмиссии моноатомарного слоя и равняется $10^{10} e^{-\frac{\varphi_{MeH}}{RT}}$ [см. уравнение (3)].

Комбинируя эти уравнения, получим

$$\alpha_H^2 + \frac{r_{\text{эмисс}} + 2i}{2r_i}\alpha_H - \frac{i}{2r_i} = 0, \tag{26}$$

и, решая относительно α_H, найдем

$$\alpha_H = \frac{r_{\text{эмисс}} + 2i}{4r_i}\left[\sqrt{1 + 8\frac{r_i \cdot i}{(r_{\text{эмисс}} + 2i)^2}} - 1\right]. \tag{27}$$

Анализ этого уравнения дает следующее:

1. Если перенапряжение велико, то φ_{MeH} мала, и поэтому велики и $r_{\text{эмисс}}$ и r_i *, и тогда величина $8\frac{r_i \cdot i}{(r_{\text{эмисс}} + 2i)^2}$ мала сравнительно с единицей.

Разлагая радикал в ряд, получим (имея в виду, что $i \ll r_{\text{эмисс}}$)

$$\alpha_H \approx \frac{i}{r_{\text{эмисс}}} = \alpha_{H\,(\text{эмисс})}. \tag{28}$$

Таким образом в случае малой φ_{MeH} и высокого перенапряжения эмиссионный механизм десорбции свободных Н-атомов (или H_3O-комплексов), полностью подавляет электрохимическую рекомбинацию, и степень заполнения определяется эмиссионным уравнением (11).

2. Если перенапряжение мало, т. е. φ_{MeH} велико, то $r_{\text{эмисс}}$ и r_i малы ($r_{\text{эмисс}} \ll i \gg r_i$) и тогда

$$\alpha_H \approx \frac{i}{2r_i}\left[\sqrt{1 + \frac{2r_i}{i}} - 1\right]. \tag{29}$$

Разлагая радикал в ряд, получим

$$\alpha_H = 0{,}5 \text{ и } i = i_{\text{эх. рек}}, \tag{30}$$

т. е. тот же результат, который я и Н. И. Некрасов получили раньше для катодов низкого перенапряжения.

Как видно, заявление А. Н. Фрумкина с сотрудниками о том, что наш вывод [уравнения (22), (23)], как неучитывающий обратимость акта разряда, «является незаконным», совершенно лишено основания.

Следовательно, на катоде с большой φ_{MeH} и низким перенапряжением практически вся десорбция с катода происходит путем электрохимической рекомбинации в виде молекул H_2 (нормальных и возбужденных). Резюмируя, можно сказать, что электрохимическая рекомбинация играет заметную роль только у катодов с небольшим перенапряжением и отвечает большим степеням заполнения.

* Так как эмиссия H_3O^+-ионов с катода включает в себя стадию отрыва Н-атома от поверхности катода, то r_i также растет с уменьшением φ_{MeH}.

При степенях заполнения 10^{-5} — 10^{-6}, о которых говорит А. Н. Фрумкин, этот механизм не может иметь никакого значения по сравнению с другими путями десорбции — главным образом эмиссионным.

А. Н. Фрумкин с сотрудниками усмотрели «широковещательность» в заглавии моей предыдущей статьи: «О теоретических ошибках в работах А. Н. Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого». Непонятно, что «широковещательного» заключается в том, что научные ошибки названы ошибками: это просто констатирование факта.

В своей статье [3] А. Н. Фрумкин с сотрудниками не исправили прежних ошибок и, стараясь защитить научно неосновательные позиции, допустили новые. Я думаю, что разъяснил и те, и другие. Они кратко формулированы в «Выводах». Нужно надеяться, что после проделанного анализа эти ошибки уже не смогут быть допущены или поддержаны в советской электрохимической литературе.

Выводы (по I и II частям)

1. Изложены основы адсорбционной теории водородного перенапряжения. Причиной перенапряжения является усиленный переход адсорбированных на катоде H-атомов в двойной слой ($MeH + H_2O \rightarrow Me\ominus + H_3O^+$), обязанный пониженной энергии связи MeH на поляризуемом катоде (φ_{MeH}) и повышенной концентрации на нем H-атомов (c_H).

2. Выведено общее уравнение для перенапряжения

$$\Delta E = \frac{D_{H_2}}{2} - \varphi_{MeH} + nRT \ln \frac{c_H}{d}, \qquad (12)$$

из которого вытекает правильность, широко подтверждающаяся опытом: чем м е н ь ш е э н е р г и я с в я з и MeH, т е м в ы ш е в о д о р о д н о е п е р е н а п р я ж е н и е.

3. Показано, что это уравнение применимо ко всему ряду перенапряжения от платины до ртути, что доказывает существование общего механизма перенапряжения на разных катодах.

4. На основании уравнения (12) из величины перенапряжения вычислены энергии связи MeH для крайних членов ряда, — платинированной платины и ртути, — стоящие в хорошем согласии с термохимическими и спектроскопическими определениями.

5. Показано, что константа a в уравнении Тафеля может быть теоретически вычислена на основе адсорбционной теории перенапряжения и что она имеет верхнюю границу, составляющую 1,5—1,6 V, достигаемую в «предельной группе» катодов (Cd, Hg, Pb, Tl).

7. На основе теории показано, что водородное перенапряжение не может превысить значение, отвечающее половине энергии диссоциации молекулы водорода (2,1 V).

8. Установлено существование линейной зависимости между величиной перенапряжения (константой a), прочностью решетки катода (энергией металлической связи φ_{MeMe}) и работой выхода электрона с катода (энергией электронной связи φ_e): чем больше прочность решетки катода (теплота испарения и плавления) и энергия выхода электрона, тем ниже на нем водородное перенапряжение.

9. Установлена зависимость между энергией адсорбционной связи MeH, энергией металлической связи MeMe и энергией электронной связи Me — $\ominus$: чем б о л ь ш е энергия связи Me — Me и Me — $\ominus$, тем больше энергия связи Me — H-атом. Вычислены новым способом энергии адсорбционной связи на разных катодах.

10. Обсуждены еще раз данные по эмиссии H-атомов и возбужденных молекул H_2' с поляризуемых катодов.

11. Разобрана кинетика десорбции водорода с поляризуемых катодов и показано:

а) что для катодов с малой энергией связи (Hg) эмиссия H-атомов ($Me \cdot H \rightarrow Me + H$) является единственным эффективным способом токоотвода;

б) что поверхностная рекомбинация $Me_H^H \rightarrow Me + H_2$ может иметь значение только при достаточных степенях заполнения;

в) что электрохимическая рекомбинация $Me_H^{\ominus} + H_3O^+ \rightarrow Me + H_2 + H_2O$ играет основную роль при деполяризации катодов с малым перенапряжением (большая φ_{MeH}) и не имеет значения для катодов с большим перенапряжением.

12. На основе проделанного анализа установлены следующие теоретические ошибки в работах А. Н. Фрумкина с сотрудниками.

а) Ошибочно применены к стационарному процессу (поляризуемому электроду) равновесно-термодинамические соотношения (уравнения Нернста, адсорбционная изотерма), что представляет нарушение 2-го начала термодинамики.

б) Ошибочно вычислена на основе а) фиктивная величина (p_H) «равновесного» давления H-атомов над катодом и при помощи нее сделаны неверные расчеты $i_{эмисс}$.

в) Сделана недопускаемая термодинамикой попытка на основании «равновесного» давления (p_H) вынести суждение о промежуточной стадии процесса (испарении H-атомов с катода).

г) Сделан ошибочный, противоречащий 1-му началу термодинамики, вывод об упрочнении связи Me — H у летучих гидридов при их конденсации.

Получены неверные, сильно преувеличенные (в 3—5 раз) значения φ_{HgH} и сильно преуменьшенные (в 10^7—10^{19} раз) значения для скорости эмиссии H-атомов.

д) Сделан ошибочный расчет скорости поверхностной рекомбинации (преувеличивающий ее до 10^7 раз) из-за неприемлемого допущения, что адсорбированные H-атомы двигаются, как свободные частицы.

е) Сделан на основе теории замедленного разряда неверный расчет скорости электрохимической рекомбинации (преувеличивающий ее в несколько тысяч раз), исходящий из неправдоподобного механизма и нереальных добавочных допущений.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 8. IX. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 25, 1111, 1951
2. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, Zeit. f. Elektroch., 36, 529, 1930.
3. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 25, 1117, 1951.
4. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 116, 1952.
5. В. С. Багоцкий и З. А. Иофа, ДАН, 53, 443, 1946.

ДИСКУССИЯ

ЗАМЕЧАНИЯ К СТАТЬЕ С. Е. БРЕСЛЕРА, С. А. ПАВЛОВОЙ и П. А. ФИНОГЕНОВА «О ДИФФУЗИИ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ»*

К. В. Чмутов

Статья направлена в основном к опровержению экспериментальных результатов работы К. В. Чмутова и И. Я. Слонима, помещенной в ДАН [1]. Только эта работа и имеется в ссылках авторов, хотя они имели возможность сослаться на более поздние статьи [2, 3].

В работах К. В. Чмутова и И. Я. Слонима [1—3] экспериментально показано, что в некоторых системах (раствор полимера в своем мономере, диффундирующий в мономер) изменение коэффициента диффузии с повышением температуры носит аномальный характер. Коэффициент диффузии уменьшается в интервале температур, лежащем вблизи температуры застеклования полимера, и затем снова начинает возрастать. Таким образом, кривая D — T имеет довольно резкий излом. Авторы предложили одно из возможных объяснений аномалии, признавая наличие фазового перехода в макромолекуле при температуре застеклования.

По мнению С. Е. Бреслера, результаты опытов К. В. Чмутова и И. Я. Слонима являются ошибочными из-за того, что в их опытах температура термостата поддерживалась с точностью до 0,01° С. Это, якобы, вызвало конвекционные токи, ведущие к «обострению» границы раздела и к кажущемуся уменьшению коэффициента диффузии. С. Е. Бреслер считает, что повышение точности поддержания температуры до 0,005° С исключает конвекционные токи и приводит к совершенно отличной картине — монотонному возрастанию коэффициента диффузии с повышением температуры,— которую С. Е. Бреслер и считает нормальной.

Для опровержения экспериментальных результатов нужно противопоставить им собственный опыт с детальным описанием всех мероприятий по улучшению методики, цифровым материалом и т. д. Такое опровержение должно содержать лишь минимально необходимое число умозрительных рассуждений. Поэтому в замечаниях я буду говорить больше о методике эксперимента С. Е. Бреслера, С. А. Павловой и П. А. Финогенова в той мере, в какой можно о ней судить по скудным сведениям статьи.

По всем основным вопросам методики авторы ссылаются только на статью П. А. Финогенова [4]. Центральной частью установки является диффузионная кювета. Авторы ссылаются здесь на вышеупомянутую статью [4]. В своей статье П. А. Финогенов пишет, что «кювета сделана целиком из стекла». «Однако из-за эффекта кривизны цилиндрическая трубка Сведберга вносила значительные искажения». Значит, П. А. Финогенов находит методику Сведберга порочной.

Что же применяют авторы вместо порочной кюветы? По ссылке на П. А. Финогенова мы видим на стр. 174 рис. 3 ту же цилиндрическую стеклянную кювету, диаметром всего в 10 мм! Это еще ничего, но в том месте, где по описанию авторов проходит граница раздела, в трубку впаян капилляр! Тем самым цилиндричность и оптика трубки в этом месте заведомо нарушены. Сам П. А. Финогенов понимает, что делает недопустимую экспериментальную ошибку и пишет: «для уменьшения искажений (значит, они были!— *К. Ч.*) сзади кюветы ставится диафрагма 3 на 60 мм».

Таким образом в решающем опыте авторы применяют кювету, негодность которой признана одним из них. С такой кюветой можно получить все, что угодно! Нельзя, далее, как это делает П. А. Финогенов, считать недостатком кюветы К. В. Чмутова и И. Я. Слонима то, что она сложна в изготовлении. Эта кювета имеет гораздо большую разрешающую способность (толщина слоя жидкости 30 мм вместо 10 мм у авторов), обладает лучшей теплопроводностью, что очень важно, и существует в действительности.

После только-что высказанного мною можно было бы и не делать дальнейшего разбора статьи. Однако пойдем дальше.

На стр. 1064 статьи сказано: «опуская здесь описание деталей термостата, самого диффузионного прибора и методов расчета, опубликованных в других местах»... (ссылка на [4]).

* Журнал технической физики, 21, вып. 9, 1951.

В работе П. А. Финогенова [4] нет никакого описания термостата и его деталей. Отдельное, не относящееся к данной конструкции описание закрытого, без окошек, термостата приведено в статье П. А. Финогенова [5]. В предыдущей статье [4] описано только автоматическое управление съемкой, что не имеет никакого отношения к существу дела. На стр. 175 (статьи) читаем: «установка могла оставаться в течение ряда суток совершенно без наблюдения».

Это в корне неправильно. Автоматическое фотографирование — простой и грубый процесс (один раз за 6 час. включить лампу!), а за точностью работы термостата необходимо следить постоянно, что и делали К. В. Чмутов и И. Я. Слоним. Оставление установки без наблюдения могло привести к любым экспериментальным результатам, что мы и видим в работе С. Е. Бреслера.

Какими же приемами у авторов достигнута точность в 0,005°? На стр. 1064 читаем: «малоинерционные чувствительные терморегуляторы, хорошие ламповые реле,... интенсивное перемешивание... защита от испарения».

Все это общие слова, рассчитанные на неискушенного в эксперименте читателя. Известно, что никто не будет применять плохие ламповые реле, не перемешивать интенсивно жидкость термостата и не защищать ее от испарения. Как раз на этих деталях и нужно было остановиться, раз спорным является вопрос эксперимента!

Все свое опровержение авторы строят на том, что при недостаточно точном термостатировании (0,01° вместо 0,005°) возникают конвекционные вихри, которые искажают картину. Авторы считают, что конвекционные токи на границе раствор полимера — растворитель не размывают границу, а, наоборот, ее обостряют. Это более чем странное умозаключение сделано на основании чисто визуальных наблюдений (стр. 1062), не подтверждаемых ни фотографиями, ни цифровым материалом.

Кстати, авторы не могли не знать, что для 1%-ного водного раствора белка вируса табачной мозаики Нейрат получил по методу Ламма определенно скошенную кривую (Б у л л, Физическая биохимия, стр. 325, 1949). Зачем же скрывать это от читателя? Таким образом и для водных растворов, где согласно представлениям авторов не мешает конвекция, не всегда получаются «превосходные кривые».

Все это очень важно, ибо такими «наблюдениями» авторов снимаются все предыдущие исследования и кладется начало бреслеровской эпохе изучения диффузии полимеров.

На стр. 1065 статьи читаем: «когда ошибки... еще не были устранены, то и в наших опытах получались неверные, падающие с ростом температуры, кривые». Как и до какой температуры падали кривые, и почему они только падали, если существовала та же «ошибка», что у К. В. Чмутова и И. Я. Слонима? Вот, это основное, что нужно было бы привести из экспериментальных данных для показа «ошибки», а не ограничиваться словесными заверениями.

Уменьшение коэффициента диффузии за счет конвекции авторы оценивают в 2—3 раза (стр. 1063) и пишут: «одновременно реальная диффузия должна резко возрастать».

«Резко» — это сказано необдуманно. Реальная диффузия возрастает отнюдь не резко, а в отношении

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{T_2\eta_1}{T_1\eta_2}.$$

Например, для этилацетата, при $t_1 = 21{,}38°$ C, $100\eta = 0{,}441$ и при $t_2 = 74{,}6°$ C, $100\ \eta = 0{,}259$ (Справочник физико-технических величин, том X). Следовательно, рост D

$$\frac{D_{75}}{D_{21}} \approx \frac{(273+75)\cdot 0{,}441}{(273+21)\cdot 0{,}259} \approx 2{,}01,$$

т. е. только в два раза! Значит, этот эффект едва-едва компенсирует падение D за счет конвекции.

Теория конвекционных токов, говорящая о том, что вещество «смывается» с границы раздела, не может объяснить, почему же не меняется показатель преломления растворителя что наблюдать очень легко по смещению шкалы. Далее, почему конвекционные токи вызываются только в растворителе и не наблюдаются в растворе, хотя в опытах И. Я. Слонима и К. В. Чмутова относительные вязкости исследуемых растворов были равны: в случае блочного полистирола в этилбензоле — 1,17, а для эмульсионного полистирола в этилацетате только 1,15? Понятно, что если бы С. Е. Бреслер обратил и на это внимание, то измерения стали бы вообще ни для кого невозможными.

Конвекция, зависящая от ряда случайных причин, вносила бы не систематическую, а случайную ошибку. Однако для эмульсионного полистирола в этилбензоле при температурах 25° и 45° сделано по 3—4 измерения, давшие близкие значения [3].

«Теория» авторов не объясняет также, почему минимумы на кривых наблюдаются не на всех системах (например, полиизобутилен в изооктане). Не объясняется, почему вопреки утверждению авторов понижение наблюдается и для водных растворов (поливиниловый спирт).

Критикуя старые работы, авторы на стр. 1062 забывают, что согласно законам статистической физики константа трения f зависит не от вязкости раствора, а от вязкости растворителя. Последняя же зависит только от природы растворителя и темпера-

туры, а не от концентрации макромолекул в растворе. Неверно ориентировав читателя, авторы, к счастью для них верно, используют уравнение Эйнштейна (стр. 1064)

Нельзя выдумывать теорию только для того, чтобы спасти «обычные» взгляды и закрыть пути к исследованию нового. На стр. 1062 статьи авторы пишут, что «так как диффузия есть прямое выражение теплового движения молекул, то примириться с тем, что она может убывать с температурой, было трудно».

Но все это справедливо, если бы диффундирующие молекулы не меняли своих форм и свойств с температурой. Для гибких нитевидных молекул это неверно, так как их форма, а, следовательно, и константа трения могут меняться с температурой. Сами же авторы прибегают к выражению: «макромолекулы с ростом температуры становятся симметричнее». Раз форма молекулы меняется, могут меняться и диффузионные свойства! Характерно, для авторов противоречивое высказывание на стр. 1065: «Это служит независимым подтверждением отсутствия каких бы то ни было резких изменений в структуре растворенных молекул при изменении температуры». Чему же верить?

Для подтверждения отсутствия особых точек авторы упоминают об опытах Е. В. Кувшинского (конечно, без литературной ссылки). Эти опыты в такой форме никого не убеждают; авторы не сообщают никаких данных и в первую очередь метода измерения вязкости. Если Е. В. Кувшинский применял обычный капиллярный вискозиметр, то он и не мог получить особых точек. Особую точку можно ожидать получить только при таких градиентах в потоке, действие которых на форму макромолекул сравнимо с очень слабой тепловой деформацией при микроброуновском движении. Энергия деформации в потоке должна быть порядка kT, что не достижимо в обычном вискозиметре.

Все экспериментальные кривые авторов идут выше эйнштейновских. Для этого и придумано положение об «улучшении симметричности». Далее, если сравнить D_1 по авторам («правильное значение») и D_2 по К. В. Чмутову и И. Я. Слониму («неправильное, за счет конвекции»), то для 65° получается

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{4}{0,25} = 16.$$

Прирост в шестнадцать раз при увеличении точности поддержания температуры от 0,01° до 0,005° С ставит под большое сомнение надежность опытов авторов.

Мы полностью поддерживаем замечание авторов о необходимости скрупулезной точности в соблюдении постоянной температуры при исследовании диффузии полимеров. Но в данном случае дело не только в точности. Способ словесного установления новых фактов и словесного утверждения превосходства методики исследования не может рассматриваться, как научный спор. Как-раз в области, затронутой в работе авторов, нужны детальные опытные доказательства, постоянный обход которых может дезориентировать советского читателя, особенно если он недостаточно искушен в физико-химическом эксперименте.

Москва

Поступила
8. XII. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чмутов и И. Я. Слоним, ДАН СССР, 69, 223, 1949.
2. К. В. Чмутов и И. Я. Слоним, Журн. физ. химии, 24, 1383, 1950.
3. И. Я. Слоним, и К. В. Чмутов, Журн. физ. химии, 25, 296, 1951.
4. П. А. Финогенов, Журн. техн. физики, 21, 167 1951.
5. П. А. Финогенов, Журн. техн. физики, 20, 480, 1950.

О РАСЧЕТЕ СКОРОСТЕЙ ГАЗОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В СТРУЕ

Г. М. Панченков

В современной технике широко применяется проведение газовых химических реакций в потоке. В связи с этим большое практическое значение приобрели расчеты скоростей газовых реакций, проводимых в потоке.

За последнее время в целом ряде научных журналов М. Ф. Нагиевым [1] был под одним и тем же названием («О теоретических основах кинетики газовых реакций в струе») опубликован ряд статей, имеющих одно и то же содержание. Кроме того, на эту же тему с тем же содержанием, как и в указанных статьях, М. Ф. Нагиевым был сделан доклад на Всесоюзном совещании по химии и переработке нефти, происходившем в Баку 24—29 сентября 1951 г. В своей статье * М. Ф. Нагиев рассматривает применение известного основного постулата химической кинетики к реакциям, протекающим в движущихся газовых смесях при изотермических условиях. При этом, однако, автор определяет скорость реакции в противоречии с хорошо обоснованным общепринятым определением этого понятия. Вследствие этого все расчеты и выводы М. Ф. Нагиева носят ошибочный характер. Аналогичную ошибку допускает и Д. И. Орочко [2].

Ввиду практической важности поставленного вопроса дадим простые и в то же время достаточно строгие выводы общих уравнений кинетики как гомогенных, так и гетерогенных реакций, проводимых в потоке **, и выясним, в чем заключается ошибка М. Ф. Нагиева.

Для правильного вывода уравнений химической кинетики необходимо дать правильное определение понятию скорости химической реакции. Последнее можно сделать, пользуясь общими представлениями кинетической теории газов. Как известно, сущность основного постулата химической кинетики сводится к констатации того экспериментального факта, что молекулы различных веществ реагируют при соударении. Пусть, например, реакция идет при соударении друг с другом ν_1 молекул первого вещества, ν_2 молекул второго вещества и т. д. Тогда число таких полимолекулярных соударений в единицу времени 1 см³ будет пропорционально произведению $n_1^{\nu_1} n_2^{\nu_2} \cdots n_n^{\nu_n}$, где n_i — число молекул i-го типа в см³.

В соответствии с этим для скорости убыли молекул i-го сорта, вследствие вступления их в реакцию, будем иметь

$$\frac{dn_i}{d\tau} = -k_i n_1^{\nu_1} n_2^{\nu_2} \cdots n_n^{\nu_n}, \tag{1}$$

где τ обозначает время. Так как число молекул n_i пропорционально массе того же вещества в том же объеме, то выражение (1) представляется обычно в следующем виде:

$$\frac{dn_i'}{v d\tau} = -k_i' c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \cdots c_n^{\nu_n}, \tag{2}$$

где c_i число граммолекул i-го вещества в 1 см³, в n_i' — число граммолекул i-го вещества в рассматриваемом объеме v. Этот закон применим к расчетам как в статических, так и в динамических условиях, т. е. когда газ движется. При применении этого закона к движущимся веществам мы должны рассматривать скорость реакции в данный момент времени в данном элементарном объеме.

Из всех этих рассуждений вытекает правильное определение скорости химической реакции. Из изложенного вытекает, что скоростью химической реакции назы-

* Из-за указанного выше обстоятельства все рассматриваемые статьи М. Ф. Нагиева мы будем рассматривать как одну статью.

** Несмотря на то, что эта задача и была разрешена ранее [4], однако, как видно из появившихся работ, вывод основных уравнений кинетики химических реакций, проводимых в потоке, не был достаточно ясен. Здесь мы даем несколько иной подход к решению задачи, более простой и, как нам кажется, более строгий. Ввиду того что конечные общие уравнения получаются такими же, как и в прежней работе [4], то решения их для отдельных конкретных случаев мы не даем, так как они даны в указанной работе.

вается изменение количества одного из реагирующих веществ в единицу времени в единице объема.

Будем рассматривать поток газа, проходящей через сечения 1 и 2, находящиеся на расстоянии dl. Для простоты расчетов будем считать температуру газа постоянной. Переносом вещества за счет диффузии и действием диссипативных сил, т. е. вязкости и теплопроводности, пренебрежем. Зададим площадь сечения потока равной 1 см². Пусть линейная скорость газа, соответствующая сечению 1, будет u, а концентрация газа A_i в том же сечении будет c_{A_i}. Тогда за время $d\tau$ через единицу площади первого сечения 1 будет проходить количество вещества A_i, равное $c_{A_i}\, u\, d\tau$, через единицу площади сечения 2 за единицу времени пройдет количество вещества $\left\{c_{A_i} u - \frac{\partial (c_{A_i} u)}{\partial l}\, dl\right\} d\tau$. Избыток вошедшего количества газа над вышедшим в случае, если в рассматриваемом элементе объема не происходит реакция, будет $-\frac{\partial (c_{A_i} u)}{dl}\, dl d\tau$. Если в реакционной трубке, через которую течет газ, между молекулами газа происходит реакция вида

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots, \tag{a}$$

то количество вошедшего газа A_i в рассматриваемый элемент объема будет отличаться от вышедшего еще и по этой причине. Таким образом в общем случае, когда в движущемся газе происходит химическая реакция, общий избыток вошедшего газа над вышедшим, равный изменению общего количества газа в данном элементе объема, будет

$$-\frac{\partial (c_{A_i} u)}{\partial l}\, dl d\tau - w\, dl d\tau = \frac{\partial c_{A_i}}{\partial \tau}\, dl d\tau, \tag{3}$$

где w — скорость химической реакции, определенная по веществу A_i, как количество вещества A_i, реагирующего в единицу времени в единице объема.

Выражение (3) можно переписать в следующей форме:

$$-\frac{\partial}{\partial l}(c_{A_i} u) - w = \frac{\partial c_{A_i}}{\partial \tau}. \tag{4}$$

В этих равенствах мы пишем частные производные, потому что рассматриваем процесс в данном элементе объема. Уравнение (4) есть так называемое уравнение непрерывности, выражающее закон сохранения вещества. Пользуясь векторными обозначениями, это выражение можно записать в форме:

$$-\operatorname{div}(c_{A_i} u) - w = \frac{\partial c_{A_i}}{\partial \tau}. \tag{4'}$$

При условии постоянства количества подаваемых исходных веществ в реакционную трубку, в трубке спустя некоторое время после начала подачи исходных веществ, устанавливается стационарное состояние. В стационарном состоянии концентрации в данном элементе объема со временем не меняются, т. е. в стационарном состоянии

$$\frac{\partial c_{A_i}}{\partial \tau} = 0, \tag{5}$$

После того как установится стационарное состояние, концентрация c_{A_i} любого из участников реакции и линейная скорость газа u в заданном сечении трубки будут однозначно определяться только расстоянием l этого сечения от начала реакционной зоны, т. е.

$$\begin{aligned} c_{A_i} &= \varphi(l), \\ u &= \varphi'(l). \end{aligned} \tag{6}$$

Поэтому уравнения (4) и (4′) для стационарного состояния запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} -\frac{d (c_{A_i} u)}{dl} &= w, \\ -\operatorname{div}(c_{A_i} u) &= w. \end{aligned} \tag{7}$$

Производя дифференцирование, находим

$$-u\frac{dc_{A_i}}{dl}-c_{A_i}\frac{du}{dl}=w. \qquad (8)$$

Все величины, входящие в уравнение (8), могут быть легко определены, если заданы условия проведения процесса.

Определим концентрацию i-го компонента следующим образом

$$c_{A_i}=\frac{n_{A_i}}{v}, \qquad (9)$$

где n_{A_i} — число граммолекул вещества A_i, проходящее через заданное сечение в единицу времени, а v — объем газа, проходящий через то же сечение в единицу времени.

Линейную скорость можно выразить, как

$$u=\frac{v}{\rho}, \qquad (10)$$

где ρ — площадь сечения трубки.

Из выражения (9) находим, что

$$\frac{dc_{A_i}}{dl}=\frac{1}{v}\frac{dn_{A_i}}{dl}-\frac{n_{A_i}}{v^2}\frac{dv}{dl}. \qquad (11)$$

Подставляя (11), (10) и (9) в выражение (4), находим

$$-\frac{1}{\rho}\frac{dn_{A_i}}{dl}=w. \qquad (12)$$

Но $n_{A_i}=n_{0\,A_i}(1-x)$, где $n_{0\,A_i}$ — число граммолекул вещества A_i, поступающих в единицу времени в начало реакционной зоны, а x — количество прореагировавшего вещества A_i на расстоянии l от начала реакционной зоны, выраженное в долях от его исходного количества, поэтому

$$-\frac{dn_{A_i}}{dl}=n_{0\,A_i}\frac{dx}{dl}. \qquad (13)$$

Подставляя (13) в (12), находим, что

$$n_{0\,A_i}\frac{dx}{\rho\,dl}=w. \qquad (14)$$

Это и есть уравнение кинетики любой химической реакции, происходящей в потоке, написанное в общем виде. Пользуясь основным постулатом химической кинетики, выражение (14) для необратимых реакций можно записать в виде:

$$n_{0\,A_i}\frac{dx}{\rho\,dl}=kc_{A_i}^{\nu_1}\,c_{A_i}^{\nu_2}\cdots c_{A_n}^{\nu_n}, \qquad (15)$$

а для обратимых реакций оно запишется следующим образом

$$\frac{n_{0\,A_i}\,dx}{\rho\,dl}=k_1c_{A_1}^{\nu_1}\,c_{A_2}^{\nu_2}\cdots c_{A_n}^{\nu_n}-k_2c_{A_1'}^{\nu_1'}\,c_{A_2'}^{\nu_2'}\cdots c_{A_n'}^{\nu_n'}, \qquad (16)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакции.

Для интегрирования уравнений (15) и (16) необходимо концентрации выразить как функции x. Это особенно легко сделать, если газы подчиняются законам идеальных газов. В этом случае

$$v=\frac{\Sigma nRT}{P} \qquad (17)$$

и, следовательно,

$$c_{A_i}=\frac{n_{0\,A_i}(1-x)\,P}{\Sigma nRT}. \qquad (18)$$

В этих выражениях Σn — общее число молей всех участников реакции (как исходных, так и конечных продуктов), проходящих в единицу времени через заданное сечение *; P — общее давление смеси всех газов. Последняя величина в общем случае будет функцией расстояния l от начала реакционной зоны, т. е.

$$P = \Psi(l). \tag{19}$$

Для интегрирования уравнений (15) и (16) эта функция должна быть задана. Найти вид этой функции легко, так как давление в начале и конце реакционной зоны в лабораторных и технических реакционных аппаратах обычно задается. Чаще всего перепад давления ΔP от начала реакционной зоны к ее концу не велик, и, следовательно, в этом случае значением ΔP можно пренебречь, а величину P рассматривать как постоянную. В ранее данном мною [4] расчете скоростей гомогенных реакций различных порядков в потоке рассматривается именно этот случай. В этой же работе было получено уравнение (14) и рассмотрено игнорирование уравнений (15) и (16) для реакций различных порядков при указанном выше условии.

Если реагирующий газ сильно разбавлен инертным газом, так что изменением объема вследствие химической реакции можно пренебречь, или если протекает химическая реакция без изменения объема, то, так как объемная скорость будет постоянной величиной, при постоянном ρ

$$\frac{du}{dl} = 0. \tag{20}$$

Поэтому уравнение (8) запишется

$$-u\,\frac{dc_{A_i}}{dl} = w. \tag{21}$$

Подставляя в (21) значение производной $\frac{dc_{A_i}}{dl}$ из (11), найдем, что в этом случае

$$-\frac{dn_{A_i}}{\rho\,dl} = w. \tag{22}$$

Как видно из сравнения, уравнение (22) формально похоже на уравнение (12). Различие этих уравнений заключается в том, что в уравнении (12) объем газа v, протекающий в единицу времени через заданное сечение, зависит от расстояния l от начала реакционной зоны, а в выражении (22) он есть величина постоянная. В выражениях (15), (16) и (22) величину ρdl можно заменить на элемент объема dV пространства, где протекает реакция, т. е. можно записать, что

$$\rho dl = dV, \tag{23}$$

где V — объем пространства, где протекает реакция. Эта замена позволяет использовать указанные уравнения для расчета необходимого объема реактора для осуществления заданной степени превращения x. Очевидно, для такого расчета необходимо заранее определить константы скоростей данной реакции.

Выражение тождественное (12) можно получить и другим, очень простым приемом, близким к примененному А. В. Введенским [3]. Будем рассматривать элемент трубки длиной dl и площадью сечения ρ. В сечение 1 этого элементарного объема ($dV = \rho\,dl$) трубки пусть входит в единицу времени n_{A_i} молей вещества A_i. Проходя путь dl, вещество A_i реагирует, поэтому через сечение 2 за единицу времени будут уже проходить ($n_{A_i} - dn_{A_i}$) молей. Скорость реакции, как уже сказано, опреде-

---

* Для реакции (а), при условии, что концентрации конечных продуктов в начальный момент времени равны нулю

$$\Sigma n = n_{0\,A_1}(\alpha - \beta x),$$

причем

$$\alpha = 1 + \frac{n_{0\,A_2}}{n_{0\,A_1}} + \frac{n_{0\,A_3}}{n_{0\,A_1}} + \cdots + \frac{n_{0\,A_n}}{n_{0\,A_1}},$$

а

$$\beta = 1 + \frac{\nu_2}{\nu_1} + \frac{\nu_3}{\nu_1} + \cdots - \frac{\nu_1'}{\nu_1} - \frac{\nu_2'}{\nu_1} - \cdots,$$

где $n_{0\,A_i}$ — число граммолекул вещества A_i, поступающее в единицу времени в начало реакционной зоны.

ляется количеством реагирующего вещества в единицу времени в единице объема, поэтому

$$w = \frac{(n_{A_i} - dn_{A_i}) - n_{A_i}}{dV} = -\frac{dn_{A_i}}{\rho\, dl}, \tag{24}$$

т. е. получается уравнение, тождественное уравнению (12).

Легко можно показать, что отрицательная полная производная от концентрации реагирующегося вещества по времени в случае, если протекает химическая реакция с изменением объема, что чаще всего наблюдается, когда реакция проводится в потоке при заданном перепаде давления, не будет равна скорости химической реакции, как это думают некоторые авторы [1], [2].

Действительно, если правую и левую сторону равенства (11) умножить на $\frac{dl}{d\tau}$ и изменить знак на обратный, то получится

$$-\frac{dc_{A_1}}{d\tau} = \frac{1}{v}\frac{dn_{A_1}}{d\tau} + \frac{1}{v^2}\frac{dv}{d\tau}. \tag{25}$$

Производная, стоящая в левой части равенства (25), дает изменение концентрации вещества A_i за единицу времени при перемещении вдоль потока. Первое слагаемое правой части равенства, дающее изменение количества реагирующего вещества за единицу времени в единице объема, согласно данному выше определению, является скоростью w химической реакции, а второе слагаемое определяет изменение концентрации за единицу времени, происходящее вследствие изменения объема при перемещении вдоль потока. Что это действительно так, можно видеть и из следующих рассуждений. Согласно сказанному, напишем, что

$$w = -\frac{1}{v}\frac{dn_{A_i}}{d\tau}. \tag{26}$$

Принимая, что $n_{A_i} = n_{0A_i}(1-x)$, выражение (26) можно записать

$$w = \frac{n_{0\,A_i}}{v}\frac{dx}{dl}\frac{dl}{d\tau}. \tag{27}$$

Величина $\frac{dl}{d\tau}$ есть линейная скорость газа, поэтому

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{v}{\rho}. \tag{28}$$

Подставляя (28) в (27), окончательно находим, что скорость химической реакции в потоке будет

$$w = \frac{n_{0\,A_i}\,dx}{\rho\, dl}, \tag{29}$$

т. е. выражение тождественное уравнению (14). Таким образом мы видим, что, действительно, только первое слагаемое правой части равенства (25) определяет скорость химической реакции в потоке. Имея уравнение (14), определяющее скорость гомогенной газовой реакции в потоке, легко получить общее уравнение скорости гетерогенной химической реакции в потоке — реакции, когда участники газообразны, но реакция осуществляется в присутствии твердого зерненого катализатора.

Скорость w_S гетерогенной химической реакции определяется как количество реагирующего вещества в единицу времени на единицу площади катализатора. Поэтому можно написать, что

$$w_S = \frac{w\rho\, dl}{dS}. \tag{30}$$

В данном случае ρ есть площадь сечения трубки, свободная от катализатора. Выражение, стоящее в числителе равенства (30), определяет количество вещества A_i, реагирующего в единицу времени в результате прохождения элемента трубки длиной dl, поэтому dS должно соответствовать площади катализатора, заполняющего этот элемент трубки, т. е.

$$dS = S_0 dl, \tag{31}$$

где S_0 — площадь катализатора на единицу длины слоя по направлению потока. Подставляя выражения (14) и (31) в (30) находим, что

$$w_S = \frac{n_{0A_i}\,dx}{S_0\, dl}. \tag{32}$$

В случае гетерогенной реакции для кинетической области ее протекания, как известно, количество реагирующего вещества в единицу времени на единицу площади катализатора прямо пропорционально поверхности, занятой реагирующим веществом на единице площади поверхности. Поэтому для необратимых реакций

$$w_S = \frac{n_{0A_i} dx}{S_0 dl} = k' \sigma_{A_1}^{\nu_1} \sigma_{A_2}^{\nu_2} \dots \sigma_{A_n}^{\nu_n}, \tag{33}$$

а для обратимых реакций

$$w_S = \frac{n_{0A_i} dx}{S_0 dl} = k_1' \sigma_{A_1}^{\nu_1} \sigma_{A_2}^{\nu_2} \dots \sigma_{A_n}^{\nu_n} - k_2' \sigma_{A_1'}^{\nu_1'} \sigma_{A_2'}^{\nu_2'} \dots \sigma_{A_n'}^{\nu_n'}, \tag{34}$$

где σ_{A_i} — поверхность, занятая реагирующим веществом A_i на единице площади катализатора, ν_i — стехиометрические коэффициенты, k_i' — константы скорости реакции.

Так как величина S_0 для заданных условий опыта постоянная, то ее можно ввести в константу скорости. Например, уравнение (33) можно записать в форме:

$$n_{0A_i} \frac{dx}{dl} = k \sigma_{A_1}^{\nu_1} \sigma_{A_2}^{\nu_2} \dots \sigma_{A_n}^{\nu_n}, \tag{35}$$

где $k = k'S_0$.

Это и есть общее кинетическое уравнение необратимых гетерогенных каталитических реакций, протекающих в потоке. Вывод его был дан в моей работе [4], где рассмотрено много примеров его интегрирования для различных конкретных случаев. Применение этого уравнения к каталитическому крекингу углеводородов рассмотрено в статьях [5].

Вопреки всему сказанному, М. Ф. Нагиев [1] считает, что скорость реакции определяется выражением (25), т. е. считает, что скорость реакции определяется отрицательной полной производной концентрации одного из реагирующих веществ по времени. Аналогичную ошибку делает и Д. И. Орочко [2]. На самом же деле, как это показано выше, — это не так, скорость реакции определяется только первым слагаемым правой части равенства (25).

Вследствие этой ошибки, согласно расчетам М. Ф. Нагиева, получается неверный вывод, что скорость реакции оказывается зависящей от скорости движения газа. Действительно М. Ф. Нагиев подставляет в выражение (25)

$$d\tau = \frac{dV}{v}, \tag{36}$$

где V — объем реактора, и получает, что

$$w = -\frac{dN_{A_i}}{dV} + \frac{N_{A_i}}{v} \frac{dv}{V}, \tag{37}$$

т. е. что скорость реакции зависит от объема газа v, проходящего в единицу времени через заданное сечение.

В действительности же, как это вытекает из вышеуказанного, скорость реакции в данном элементе объема в данный момент времени не зависит от скорости движения газа, но целиком определяется числом молекул в рассматриваемом элементе объема, так как число соударений молекул за элемент времени $d\tau$ не зависит от того, имеют ли они общую переносную скорость, или нет. Только в том случае, если скорость движения газа будет соизмерима со средней скоростью движения молекул возникает известная сложность при определении истинной скорости.

Таким образом становится очевидным ошибочность всех статей М. Ф. Нагиева [1], так как они основаны на выдвинутом им неверном определении скорости химической реакции. Этим самым опровергается и утверждение М. Ф. Нагиева о том, что выведенные мной [4] уравнения для скоростей химических реакций в потоке справедливы только для частного случая, когда объем веществ в результате реакции не меняется. В моей работе как раз и показано, в чем различие кинетики реакций в потоке, протекающих с изменением объема, от реакций, протекающих при постоянном объеме, и как уравнения одного типа переходят в другой.

В силу сказанного являются совершенно недопустимыми рекомендации М. Ф. Нагиева, рассчитывать объем реакторов при проектировании промышленных реакционных устройств по выведенным им формулам.

Д. И. Орочко [2] давая, так же как и М. Ф. Нагиев, неправильное определение скорости реакции, получает неверные кинетические уравнения скорости гомогенной реакции в потоке (уравнение (2, 1, 15), стр. 45; уравнение (2, 1, 25) и (2, 1, 28), стр. 48; уравнение (2, 1, 30) и (2, 1, 31), стр. 49; уравнение (2, 1, 32), стр. 50 и др. книги [2]). Кроме того, из-за неверного определения скорости реакции целый ряд равенств (на-

пример, (2,1,17); (2,1,18), стр. 45 книги [2]), вопреки утверждению Д. И. Орочко, не выполняются. Например, вопреки утверждению автора

$$-\frac{dc_{A_1}}{d\tau} \neq -c_{A_1}\frac{du}{dl} - u\frac{dc_{A_1}}{dl} - \frac{du\,dc_{A_1}}{dl},$$

а следовательно, и

$$-\frac{dc_{A_1}}{d\tau} \neq \frac{n_1'}{\rho}\frac{dy}{dl},$$

как это показано выше. Величины u и y в этих уравнениях соответствуют $\frac{v}{\rho}$ и x в принятых в данной статье обозначениях.

Выводы

1. Даны выводы общих уравнений кинетики газовых химических реакций как гомогенных, так и гетерогенных, протекающих в потоке.

2. Показано, что выведенные М. Ф. Нагиевым и Д. И. Орочко кинетические зависимости для реакций, протекающих с изменением объема в проточной системе, ошибочны.

3. Критика М. Ф. Нагиевым известных в советской литературе уравнений кинетики химических реакций в потоке несостоятельна.

Московский нефтяной институт
им. акад. И. М. Губкина

Поступила
10. XII. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Нагиев, Азерб. нефт. хоз. № 5, 18, 1951; № 6, 15, 1951; Изв. АН Азерб. ССР, № 8, 3, 1951, ДАН, **80**, 397, 1951.
2. Д. И. Орочко, Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив, Гостоптехиздат, 1951.
3. А. А. Введенский, Журн. физ. химии, **17**, 1573, 1948.
4. Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, **22**, 209, 1948.
5. Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 6, 105, 1948.
К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 11, 133, 1948, ДАН, **74**, 1109, 1950; **78**, 501, 1951.

К ВОПРОСУ О ТЕОРИИ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ

В. И. Оборин

За последнее время в иностранной периодической литературе появился ряд статей, посвященных химизму действия алюмосиликатных и других катализаторов и механизму реакций крекинга углеводородов. В этих статьях совершенно не учтены работы советских ученых в области катализа, поэтому некоторые выводы требуют исправлений и дополнений. В связи с этим вполне уместно подвергнуть критическому разбору представления этих авторов о химизме и механизме каталитического крекинга.

Элементарная структура катализаторов

Томас в одной из своих статей [1] полагает, что синтетический алюмосиликатный катализатор имеет пространственное расположение атомов кремния, алюминия и кислорода, соответствующее расположению их во всех известных кристаллических формах силикатов. Тетраэдрический кремний соединен с четырьмя атомами кислорода. При взаимодействии кремнезема с глиноземом атом алюминия частично заменяет атом кремния и, таким образом, является тоже тетраэдрическим. Будучи соединен с четырьмя атомами кислорода, он не насыщает все их четыре валентности, так как алюминий трехвалентный, в результате чего каждые четыре атома кислорода, соединенные с одним атомом алюминия, имеют одну лишнюю валентность. Это ведет к тому, что такой группой (один алюминий, четыре кислорода) ассоциирован положительный ион водорода. Каталитическая активность синтетического алюмосиликатного катализатора обусловлена кислотным водородным ионом. Отсюда делается заключение, что активной структурной единицей является $HAlSiO_4$ и что максимум активности будет соответствовать максимуму кислотности и атомному отношению Al/Si, равному единице. Следующий шаг, который делает цитируемый автор,— это практический вывод о том, что раздельно сформированные гидрогель кремнезема и гидроокись алюминия не могут образовать катализаторы максимальной кислотности, а следовательно, и максимальной активности.

В подтверждение своих положений Томас проводит эксперименты, приготовляя глинозем, кремнезем и катализаторы гидролизом этилового эфира ортокремневой кислоты и изопропоксида алюминия. Максимум кислотности таких продуктов действительно соответствовал отношению Al/Si = 1, максимум же активности лежал ближе к отношению Al/Si = 2. Кроме того, максимальная кислотность была определена в 2,43 мг-эквивалента на 1 г вещества, в то время как расчетная величина для $HAlSiO_4$ должна быть 8,33 мг-эквивалента. Распространяя свою теорию на другие катализаторы крекинга, автор считает, что активным соединением в структуре магнезиально-кремнеземного катализатора является H_2MgSiO_4, а в структуре двуокись циркония — кремнеземного $H_4ZrSi_2O_8$.

Во второй статье [2] Томас объясняет активную структуру натурального монтмориллонитового катализатора. Природный монтмориллонит, химического состава $Al_2SiO_{10}(OH)_2 \cdot n\,H_2O$, имеет атомы алюминия шестерной координации, и каждый из них соединен с четырьмя атомами кислорода и двумя гидроксильными группами. При обработке сырой монтмориллонитовой глины кислотой в процессе активации часть алюминия глины переходит в раствор, при этом каталитическая активность повышается. Томас полагает, что в максимуме активности удалено половинное количество алюминия и две гидроксильные группы на каждый атом алюминия. Оставшиеся атомы алюминия переходят в тетраэдрические и насыщают только три валентности четырех атомов кислорода. Таким образом, картина рисуется такой же, как и для синтетического алюмосиликатного катализатора. Химическое строение активной структурной единицы оказывается $HAlSi_4O_{16}$. Дальнейшее извлечение глинозема ведет к понижению активности, в то время как кислотность практически не снижается. Автор полагает, что существуют два типа ионов водорода, определяющих кислотность продукта. Один вид ионов

водорода ассоциирован благодаря неполной насыщенности валентностей атомов кислорода, он определяет активность катализаторов. Другой вид ионов водорода непосредственно не связан со структурой монтмориллонита, а потому активность катализаторов от наличия этих ионов не зависит.

Несколько лет назад с теорией, объясняющей элементарную структуру активного монтмориллонита, выступил Дэвидсон с соавторами [3]. В этой теории указывается, что природные монтмориллониты никогда не имеют химического состава, отвечающего его идеальной формуле $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n\,H_2O$, и что часть алюминия обычно заменена магнием, что ведет к возникновению отрицательного заряда кристаллической решетки. Далее Дэвидсон указывает, что углеводородные молекулы адсорбируются на поверхности пространственной решетки так, что центры чередующихся углеродных атомов совпадают с центрами кислородных ионов слоя кислород-кремний. Связи углеродных атомов находятся под действием максимальной электрической силы, исходящей от кислородных ионов монтмориллонита. Таким образом, акцентируется внимание на том, что ионы кислорода в структуре монтмориллонита выполняют особую роль сравнительно с атомами других элементов.

Механизм реакций каталитического крекинга

Механизм реакций каталитического крекинга весьма подробно рассмотрен в статье Гринсфельдера с соавторами [4]. Термический крекинг, а также каталитический крекинг на катализаторах, не имеющих кислой природы (активированный уголь, кварц, чистый силикагель), протекает через образование свободных радикалов по теории Райса [5]. Кислые катализаторы, как хлористый алюминий и алюмосиликаты, крекируют углеводороды по механизму карбониевого иона.

Карбониевый ион представляется как углеводородный радикал, потерявший один электрон и имеющий, таким образом, положительный заряд. Всего проще объясняется механизм крекинга олефинов. Протон, ассоциированный поверхностью катализатора, присоединяется к олефину по месту двойной связи, которая переходит в ординарную связь. Образуется карбониевый ион. Он может претерпевать некоторые перегруппировки или непосредственно без перегруппировок может диссоциировать на наиболее простой карбониевый ион и олефин. Вопрос о первичном процессе крекинга парафиновых и нафтеновых углеводородов не получает вполне четкого решения. Возможно, что первой стадией является термический крекинг, дающий непредельный углеводород, или протон катализатора отнимает от углеводорода гидридный ион, в результате чего образуется карбониевый ион и молекула водорода. Крекинг ароматических углеводородов, проявляющийся в деалкилировании бензольного кольца с боковыми цепями, объясняется обменной реакцией между протоном катализатора и алкильной группой.

Томас в цитированной выше статье [1] также рассматривает механизм каталитического крекинга образованием карбониевого иона. В общем виде кислотный катализатор крекинга представляется, как НА, где А — анионная часть катализатора. При крекинге олефиновых углеводородов протон катализатора присоединяется к углеводороду по месту двойной связи, образуя карбониевый ион. Таким образом, основным действующим началом катализатора считается водородный ион, остальная же масса атомов в процессе не участвует.

Чему противоречат положения иностранных авторов

В синтетических алюмосиликатных катализаторах максимум активности должен отвечать атомному отношению $Si/Al = 1$ или весовому $SiO_2/Al_2O_3 = 1{,}18$. Синтетические катализаторы, приготовляемые несовместным осаждением гидрогелей, не могут иметь максимальную активность. Так ли это на самом деле?

В. М. Грязнов, Б. Б. Коробов и А. В. Фрост, исследуя природу активных центров алюмосиликатных катализаторов, полученных пропитыванием силикагеля раствором сернокислого алюминия, получают максимальную активность при содержании 5,29% Al в катализаторе [6]. Это соответствует весовому отношению $SiO_2/Al_2O_3 = 4$.

Б. Л. Молдавским в работе по исследованию алюмосиликатных катализаторов [7] были поставлены опыты по изменению отношения SiO_2/Al_2O_3 в синтетических катализаторах. При этом изучалась активность и измерялась поверхность катализаторов. Оказалось, что понижение отношения SiO_2/Al_2O_3 от обычных величин, принимаемых для катализаторов, до 2,1 уменьшает поверхность с 250 до 38 м^2/г и снижает выход бензина при крекинге с 54 до 29, причем максимум лежит около величины отношения 12—15 молей SiO_2 на моль Al_2O_3, что соответствует весовому отношению $SiO_2/Al_2O_3 = 7{,}0$—$8{,}8$.

И. И. Старостин получил наиболее активные катализаторы путем пропитывания геля кремневой кислоты раствором сернокислого алюминия, с последующим его гидролизом, при содержании 3,2% и 4,6% Al_2O_3 в катализаторе [8]. Исследование активности катализаторов, полученных методом смешения раздельно осажденных геля кремневой кислоты и гидроокиси алюминия, показало, что максимум активности их соответствовал катализатору, содержащему 15% весовых Al_2O_3. При дальнейшем увеличении окиси алюминия снижение активности катализаторов наступало с момента, когда весовое отношение SiO_2/Al_2O_3 снижалось до 4.

Изучая крекинг кумола на алюмосиликатных катализаторах, К. В. Топчиева и Г. М. Панченков [9] приходят к выводу, что в катализаторах, полученных совместным перемешиванием гидрогелей, в состав активного центра входит вполне определенное химическое соединение $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot x\ H_2O$.

Наиболее активными являлись катализаторы с содержанием 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2, что соответствует молярному отношению $SiO_2/Al_2O_3 \approx 4$ и весовому отношению 2,33.

Нами проводились многократные исследования различных окислов металл-кремнеземных катализаторов крекинга. Так, в работах совместно с И. В. Ростовцевой исследовались магнезиально-кремнеземные катализаторы [10, 11]. Наибольшей активностью обладают такие катализаторы, в которых весовое отношение SiO_2/MgO будет несколько ниже чем 2,6. По теории Томаса магнезиальный катализатор должен обладать максимальной активностью при весовом отношении $SiO_2/MgO = 1,5$. В указанных наших работах дано объяснение, почему магнезиально-кремнеземные катализаторы имеют максимум активности при значительном содержании окиси магния.

Таким образом, многочисленные работы советских ученых опровергают два основных положения Томаса. Механически перенося структуру природных алюмосиликатов на строение синтетических алюмосиликатных катализаторов, а затем механически подходя к вопросу о насыщенности или ненасыщенности валентности кислорода, он приходит к явно неправильным выводам. С точки зрения Томаса, мы вправе ожидать, что магнезиально-кремнеземные катализаторы должны быть значительно активнее алюмосиликатных при одинаковом атомном содержании магния и алюминия. Более того, замена алюминия магнием должна повышать активность катализатора, так как при этом увеличивается число ионов водорода на катализаторе. На самом деле ни того, ни другого мы не наблюдаем. Магнезиально-кремнеземные катализаторы лишь несколько активнее алюмосиликатных в процессе крекинга нефтепродуктов при более значительном содержании MgO сравнительно с Al_2O_3. Добавка окиси магния к алюмосиликатному катализатору не повышает, а, наоборот, понижает активность последнего. Это показано в наших работах [10].

С точки зрения иностранных авторов, количество водорода, ассоциированного на катализаторе, благодаря ненасыщенности валентностей кислорода, определяет активность катализатора. Число активных ионов водорода не связано с качеством среды, из которой происходило выделение геля. Так ли это в действительности?

Томас получил гидроокиси кремния и алюминия гидролизом элементоорганических соединений, обнаружил их кислотность и считает доказанным зависимость между структурой и содержанием ионов водорода. Однако из ранее опубликованных исследований советских ученых известно, что алюмосиликаты сильно адсорбируют ионы водорода. По данным Г. Д. Любарского и М. П. Козиной совершенно чистые золи и гели SiO_2 и Al_2O_3 могут и не обладать электропроводностью, а следовательно, не обладать и кислотным характером [12]. В этой работе показано, что активность связана с наличием водородных ионов, однако она не может быть приписана кислотным свойствам окислов алюминия и кремния.

Не только кислотность, но и другие свойства катализаторов определяют его активность. Так, в работе А. В. Агафонова и М. А. Калико [13] были измерены поверхность, средний размер пор и интегральная пористость ряда алюмосиликатных катализаторов. Авторами было найдено, что активность катализатора пропорциональна его доступной поверхности для молекул реагирующего продукта.

Мы полагаем, что адсорбция ионов зависит от двух причин. Одна из них — способность катализатора к такой адсорбции. Она определяется структурой поверхности катализатора и его химическими свойствами. Другая причина — наличие этих ионов и их концентрация в той среде, в которой происходило образование геля и дальнейшая обработка катализатора.

Эксперименты по определению кислотности

Серия образцов алюмосиликатных катализаторов была получена совместным осаждением гелей кремневой кислоты и гидроокиси алюминия путем смешения кислого раствора сернокислого алюминия и раствора силиката натрия (жидкого стекла) при изменении pH золя в весьма широких пределах. После синерезиса и затем тщательной промывки от ионов SO_4'' образцы были высушены при температуре 120°. После высушивания определялась кислотность образца. Образцы затем прокаливались в муфельной печи при 550°, в них определялись кислотность и потеря при прокаливании. Окончательно образцы прокаливались на газовых горелках при температуре порядка 800° до постоянного веса, и в них опять определялись кислотность и потеря при прокаливании. Все результаты анализа пересчитаны на сухое вещество при 800° С. Данные испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определение кислотности и потери веса при прокаливании образцов алюмосиликатного катализатора, полученных при различных pH золя

pH золя	$t = 120°$	$t = 550°$		$t = 800°$	
	кислотность мг-экв /г	п. п. к.	кислотность мг-экв /г	п. п. к.	кислотность мг-экв /г
11,5	2,210	10,32	1,345	13,03	0,920
10,5	2,472	10,38	1,795	12,85	1,214
7,5	2,853	10,20	2,136	13,49	0,624
3,1	3,408	11,80	2,000	14,70	1,034
2,5	2,953	10,98	2,114	13,25	1,824
1,2	2,706	8,33	2,195	9,74	2,120

Как видно из приведенных данных, во всех случаях потеря катализатором влаги при прокаливании ведет к потере и водородных ионов. Кислотность катализаторов не находится в прямой зависимости от pH среды, из которой выделяется гель, хотя и замечается некоторое повышение кислотности при понижении pH золя. Наибольшее относительное понижение кислотности при прокаливании наблюдается для катализатора, полученного из почти нейтрального золя, и наименьшее из самого кислого золя.

Для выявления зависимости между кислотностью катализаторов и их активностью была определена кислотность в части магнезиально-кремнеземных катализаторов, характеристика которых дана в одной из наших работ [11]. Все образцы магнезиально-кремнеземных катализаторов получались раздельным осаждением гидроокиси магния и геля кремневой кислоты. Осадки раздельно промывались дестиллированной

водой, затем смешивались во влажном состоянии в переменном отношении для получения катализаторов с различным содержанием MgO. В табл. 2 для сравнения приведена активность катализаторов, выраженная в величинах относительной активности промышленного алюмосиликатного катализатора.

Все эти катализаторы были получены в идентичных условиях из одних и тех же образцов гидроокиси магния и геля кремневой кислоты. Разница в активности зависела от содержания окиси магния. Кислотность для этих образцов катализаторов оказалась весьма близкой и колебалась лишь в пределах от 1,25 до 1,46 мг-экв./г.

Таблица 2

Сравнение кислотности и активности магнезиально-кремнеземных катализаторов

Активность	Кислотность мг-экв./г
0,214	1,250
0,501	1,460
0,581	1,396
0,856	1,396
1,050	1,330
0,738	1,300

Определение кислотности в самых разнообразных образцах окислов металл-кремнеземных катализаторов как активных, так и неактивных, полученных из кислых или щелочных золей с применением различных способов (совместного и раздельного) осаждения гидрогелей, а также пропитывания силикагеля растворами соли металла, показывает, что кислотность присуща всем образцам таких катализаторов. Ион водорода, адсорбированный поверхностью катализатора или входящий в его состав, остается и после прокаливания при высокой температуре. Правда, при прокаливании катализатора кислотность его значительно снижается, как снижается и содержание остаточной воды.

Структура алюмосиликатного катализатора в свете теории активных ансамблей Н. И. Кобозева

Экспериментально природа активных центров алюмосиликатных катализаторов для процесса крекинга керосинового дестиллата установлена работой В. М. Грязнова, В. В. Коробова и А. В. Фроста [6]. В работе Р. Д. Оболенцева и Ю. Н. Усова [14] схема крекинга уксусноэтилового эфира на алюмосиликатных катализаторах подтверждает наличие двухатомного ансамбля, так как число перемещаемых связей равно четырем. Относительно структурного соответствия теория активных ансамблей устанавливает, что «природа активного ансамбля определяется не структурой молекул, а структурой каталитического процесса (его «определяющего звена») [15]. Нетрудно показать, что все химические реакции, происходящие в процессе крекинга, заключаются в перераспределении четырех связей. Иллюстрируем это на примере расщепления углеводорода (в общем виде) на два новых:

$$\begin{array}{ccccccccccccccccccccc}
 & & H & & H & & H & {\scriptstyle 3} & & & & & H & & & & H & & & & \\
 & & | & & | & & | & & & & & & | & & & & | & & & & \\
R & — & C & — & C & — & C & — & R' & \rightarrow & R & — & C & — & H & + & C & = & C & — & R' \\
 & & | & {\scriptstyle 1} & | & {\scriptstyle 2} & | & & & & & & | & {\scriptstyle 4} & & & | & {\scriptstyle 2} & | & & \\
 & & H & & H & & H & & & & & & H & & & & H & & H & &
\end{array}$$

В схеме перераспределяемые связи пронумерованы. Связи 1 и 3 разрываются, 2 переходят из одинарной в двойную, 4 возникает вновь.

Любой активный алюмосиликатный, магнезиально-кремнеземный, а также другие окислы металл-кремнеземные катализаторы содержат атомы (или ионы) металла, кислорода, кремния, гидроксильные группы и ионы водорода. Из этих составляющих в разных сортах катализаторов

может меняться лишь природа и количество металла, что в первую очередь влияет на активность катализатора. Это является дополнительным подтверждением того, что активный ансамбль составляют атомы металла.

Известно, что металлы в свободном состоянии не являются катализаторами крекинга. Необходимо, чтобы металлические элементы были химически связаны с кислородом или гидроксильными группами, как это имеет место в алюмосиликатных катализаторах. Наличие отрицательного иона создает условия для существования положительного металлического иона. Поэтому кислороду и гидроксильным группам, химически связанным с металлическим элементом, следует приписать роль промотора-стабилизатора.

Гелю кремневой кислоты нельзя отвести роль носителя. Ему целесообразно отвести роль аггравирующей поверхности. Коллоидные свойства кремневой кислоты дают достаточно основания для такого вывода. Наличие сложной коллоидной структуры аггравирующей поверхности силикагеля необходимо для хорошего катализатора крекинга.

Остается рассмотреть лишь вопрос о роли иона водорода. Благодаря своему небольшому размеру и весьма высокой поляризующей способности ион водорода сам участвует в химических процессах, протекающих с углеводородами на поверхности катализатора. Нельзя, конечно, фиксировать ион водорода в каком-либо положении. Его высокая подвижность так же как и подвижность электронов, способствует протонному и электронному обмену в процессе катализа.

Что касается химической структуры катализатора, то, поскольку различным путем приготовленный катализатор обладает максимальной активностью при различном содержании окисла металла, можно полагать, что активность катализатора определяет не только индивидуальное химическое соединение (по Г. М. Панченкову и К. В. Топчиевой $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot x\ H_2O$), но весь комплекс его свойств. Это же вытекает и из известного факта, что природный алюмосиликат становится активным лишь после кислотной активации, при которой вымывается часть Al_2O_3. Свободный коллоидный кремнезем нельзя считать балластом. Активно формируя поверхность катализатора, он является необходимой его составной частью.

На связь между отдельными молекулами как коллоидной кремнекислоты, так и гидроокиси металла некоторое влияние может оказать водородная связь, возникающая между гидроксильными группами.

Механизм действия катализаторов в процессе крекинга

Вопрос о механизме действия катализаторов ранее иностранных авторов и в ряде случаев более определенно рассматривали советские ученые.

В результате экспериментальных работ А. В. Фрост с сотрудниками приходит к выводу, что для насыщения непредельных углеводородов, реагирующих над активными глинами, водород черпается из продуктов полимеризации [16].

С. Н. Обрядчиков [17] считает, что при соприкосновении углеводородного сырья со свежими алюмосиликатными катализаторами происходит избирательная адсорбция веществ. При крекинге они отщепляют водород и становятся более непредельными, образуя коксовые отложения. За пределами адсорбированного слоя молекул силовое поле катализатора вызывает ослабление связи С—С углеводородных молекул. Это ведет к распаду углеводородных молекул, чему способствует присоединение водорода, отдаваемого молекулами адсорбированного слоя.

Г. Д. Любарский и М. П. Козина изучали распад кумола на бензин и пропен, а также дегидратацию спирта над алюмосиликатными катализаторами [12]. Механизм крекинга и механизм дегидратации представляется ими как перенос водорода внутри и между молекулами реагирующих веществ. Он осуществляется при помощи протонов, адсорбируемых

на поверхности алюмосиликатных катализаторов в процессе их получения.

Учитывая работы советских ученых, мы приходим к следующему объяснению механизма действия катализатора в процессе крекинга.

Активный окисел металл-кремнеземный катализатор обладает сильно развитой поверхностью с высокими адсорбционными свойствами, что определяется свойствами геля кремневой кислоты. На этой поверхности размещены активные центры металлических атомов. На поверхности катализатора имеются в достаточном числе также ионы водорода, способные к принятию электронов и к протонному обмену. Углеводородные молекулы притягиваются силовым полем поверхности катализатора. При данной температуре устанавливается динамическое адсорбционно-десорбционное равновесие. Однако не всякая адсорбция будет удачной для возникновения каталитического процесса. Для этого необходимо, чтобы углеводородная молекула, определенным образом ориентированная в пространстве, попала под непосредственное воздействие активного ансамбля катализатора. Поверхность активного катализатора должна обладать определенным количеством свободной энергии. Металлические атомы катализатора воздействуют в углеводородной молекуле на углеродные атомы, являющиеся более отрицательно заряженными, а не на более положительно заряженные атомы водорода. Ослабляются связи С—С и С—Н, первые в большей степени, благодаря их меньшей прочности. Адсорбированный на поверхности катализатора протон присоединяется к углеводородной молекуле, оттягивая на себя электрон более ослабленной С—С-связи. В результате этого происходит разрыв связи и образуется предельный углеводород. Оставшийся осколок углеводородной молекулы имеет в недостатке один электрон. Он может отдать свой протон поверхности катализатора, при этом образуется молекула непредельного углеводорода. Осколок может десорбироваться в виде свободного радикала и начать цепную реакцию, правда, весьма короткую.

В результате реакций дегидрогенизации и конденсации, на поверхности катализатора могут образоваться недесорбируемые при данной температуре крупные углеводородные молекулы, что ведет к коксообразованию. Коксовые отложения не только изолируют свободную поверхность катализатора и тем самым ослабляют его силовое поле, но и уменьшают подвижность ионов водорода, затрудняя протонный обмен. Будет постепенно падать адсорбционная способность и каталитическая активность катализатора, которая может быть восстановлена выжигом коксовых отложений. Однако длительная работа при высокой температуре, попеременное отложение и выжиг коксовых отложений в конечном итоге поведет к потере остаточной воды, содержащейся в катализаторе, а с нею и к потере адсорбированных ионов водорода. Произойдет окончательная дезактивация катализатора.

Выводы

В иностранной периодической литературе последних лет, посвященной вопросу химизма действия алюмосиликатных катализаторов и механизма реакций крекинга углеводородов, некоторые обобщения и практические выводы не соответствуют действительности.

Экспериментальное определение кислотности алюмосиликатных и других окислов металл-кремнеземных катализаторов показывает, что кислотность присуща всем указанным катализаторам и определяется как свойствами катализатора, так и свойствами среды, из которой он был получен. Способность адсорбировать ионы водорода является одним из основных свойств катализаторов и оказывает существенное влияние на активность катализаторов. Однако прямой зависимости между изменением кислотности и каталитической активности нет.

Теория активных ансамблей Н. И. Кобозева дает возможность установить роль отдельных составляющих катализаторов в процессе крекинга.

Рассмотрен вопрос о механизме действия катализатора в процессе крекинга, основой которого является то, что активными центрами служат атомы металла (алюминия или другого), а протоны участвуют в водородном обмене между поверхностью катализатора и реагирующими молекулами.

Грозненский
Ордена Трудового Красного Знамени
нефтяной институт

Поступила
1.II.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. L. Thomas, Ind. Eng. Chem., 41, 2564, 1949.
2. Ch. L. Thomas, John Hickey, G. Stecker, Ind. Eng. Chem., 42, 866, 1950.
3. R. C. Davidson, F. J. Ewing, R. S. Shute, Реферативный сборник, Серия химия и переработка нефти, вып. 28, Гостоптехиздат, 1945.
4. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, G. M. Good, Ind. Eng. Chem., **41**, 2573, 1949.
5. М. Д. Тиличеев, Химия крекинга, Гостоптехиздат, 1941.
6. В. М. Грязнов, В. В. Коробов и А. В. Фрост, ДАН СССР, 48, 360, 1945.
7. Б. Л. Молдавский. Доклад на Всесоюзной конференции по катализу 15—20 мая 1947 г.
8. И. И. Старостин, Сборник работ Грозненского нефтяного научно-исследовательского института, вып. II, 1947.
9. К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, ДАН СССР, **74**, 1109, 1950.
10. В. И. Оборин, Н. П. Жаворонков и И. В. Ростовцева, Труды Грозненского нефтяного института, Сборник № 4, 1948.
11. И. В. Ростовцева и В. И. Оборин, Труды Грозненского нефтяного института, Сборник № 9, 1950.
12. Г. Д. Любарский и М. П. Козина, Сборник «Проблемы кинетики и катализа», VI, Изд-во АН СССР, 1949.
13. А. В. Агафонов и М. А. Калико, Журн. общ. химии, **19**, 39, 1949.
14. Р. Д. Оболенцев и Ю. Н. Усов, ДАН СССР, **71**, 489, 1950.
15. Н. И. Кобозев, Уч. зап. Моск. гос. ун-та, **86**, 13, 1946.
16. А. Ф. Николаева, В. М. Татевский и А. В. Фрост, Журн. общ. химии, **15**, 811, 1945.
17. С. Н. Обрядчиков, Механизм и химизм каталитического крекинга, Гостоптехиздат, 1946.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РОДАНИДОВ

IV. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Hg(SCN)_2 \cdot ASCN$; A-K,NH_4

Г. С. Жданов и В. В. Санадзе

Изучению кристаллического строения веществ, состоящих из сферически симметричных частиц и построенных по типу плотных шаровых упаковок, посвящено значительное число работ. В то же время кристаллохимические закономерности для соединений, состоящих из усложненных структурных элементов — тройных линейных групп, изучены значительно меньше. В частности, это касается соединений, в состав которых входят трехатомные группы родана. Исследованию кристаллического строения роданидов до настоящего времени уделялось весьма мало внимания, и если для простых роданидов имеется некоторое число работ, то комплексные роданиды почти совершенно не изучены. При исследовании простых роданидов основной целью являлось изучение строения группы родана. Однако трудности, связанные с локализацией легких атомов азота и углерода, приводили к ошибочному определению их координат и, следовательно, размеров иона родана в целом. Наиболее достоверные результаты по определению размеров и формы иона родана были получены при изучении структуры роданида аммония [1]. При исследовании кристаллической структуры комплексных роданидов[2],[3] не было проведено определение координат легких атомов, и, следовательно, работы не завершены.

В данной работе объектами исследования служили соединения роданида ртути с роданидом калия или аммония. Химические формулы этих веществ могут быть написаны двояко:

$$\begin{matrix} 1.\ AHg(SCN)_3; \\ 2.\ Hg(SCN)_2 \cdot ASCN; \end{matrix} \quad A = K,\ NH_4.$$

В первом случае их можно рассматривать как комплексные соединения, во втором случае — как двойные соли. Поэтому, помимо установления законов упаковки разнородных структурных элементов указанных соединений, представляло интерес выяснить химическую природу этих соединений. Изучение кристаллического строения подобных соединений, содержащих наряду с легкими атомами (азот, углерод) тяжелые атомы ртути, связано с существенными трудностями, заключающимися в том, что точное определение координат легких атомов в присутствии тяжелого атома ртути становится затруднительным.

Исследуемые соединения были получены медленным смешиванием разбавленного водного раствора $HgSO_4$ с концентрированным раствором роданистого калия или роданистого аммония до получения нерастворимого осадка при подогреве всей массы. После охлаждения раствора выпадали бесцветные или слабо окрашенные в желтый цвет игольчатые кристаллы $Hg(SCN) \cdot ASCN$, почти не растворимые в холодной воде. Синтезы этих соединений были проведены в ИРЕА*. Принципиальная рас-

* Пользуемся случаем выразить благодарность К. М. Салдадзе за проведение синтезов этих соединений.

шифровка структуры с локализацией всех атомов была значительно облегчена применением разработанного при проведении этого исследования нового метода анализа векторных моделей при помощи псевдоцентров симметрии [4].

Определение сингонии, элементарных ячеек и возможных пространственных групп

По габитусу (рис. 1) кристаллы $Hg(SCN)_2 \cdot ASCN$; $A = K$, NH_4— тонкие шестигранные блестящие призмы длиною 2—3,5 мм и поперечным сечением 0,15·0,20 и 0,10·0,25 мм². Лауэграммы, снятые перпендикулярно оси [010], обнаруживают горизонтальную плоскость симметрии. Гониометрические измерения и лауэграммы указывают на изоморфизм кристаллов обоих соединений и принадлежность их к моноклинной сингонии.

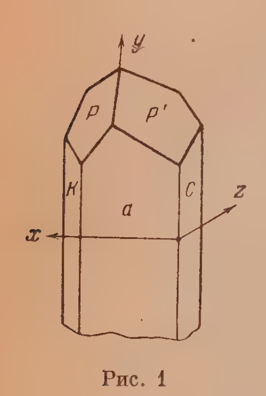


Рис. 1

Размеры элементарных ячеек определялись по рентгенограммам вращения, колебания, а также по рентгено-гониометрическим разверткам экваториальных слоевых линий. С целью получения более точных значений периодов решеток съемки проводились в камере РКУ методом «перекидывания» кристалла, что обеспечило точность определения периодов до 0,002 Å. Использовав значения для плотностей исследуемых кристаллов, определенные научным сотрудником Рентгеновской лаборатории В. П. Глушковой $\sigma_K = 3{,}00$, $\sigma_{NH_4} = 2{,}86$, находим число стехиометрических молекул в элементарной ячейке $Z = 2$. Размеры элементарных ячеек обоих соединений даны в табл. 1. Статистика индексов была получена на основании индицирования рентгено-гониометрических разверток слоевых линий, снятых на Cu-излучении. Было установлено отсутствие закономерных погасаний для рефлексов типа hkl и $h0l$. Рефлексы частного типа $0k0$ наблюдались только при $k = 2n$. Как видно из рациональных таблиц для определения рентгеновских групп [5], наблюдаемые погасания приводят к рентгеновской группе № 3, содержащей две возможные пространственные группы:

$$C_{2h}^2 - P2_1/m, \quad C_2^2 - P2.$$

Таблица 1

	$Hg(SCN)_2KSCN$	$Hg(SCN)_2\ NH_4SCN$
a } в Å	11,081	11,185
b	4,07	4,08
c	10,915	10,935
β	114°55′	114°45′
σ_n	3,00	2,86
σ_x	3,05	2,86
Z	2	2

Использовав значения структурных амплитуд, приведенные в табл. 2, можно провести предварительный анализ комплексов пространственных групп. Рассмотрим голоэдрическую пространственную группу C_{2h}^2 как наиболее вероятную. Она содержит четыре двухкратных комплекса без параметра 2 (a) 000, 0 1/2 0; 2 (b) 1/2 00, 1/2 1/2 0; 2 (c) 00 1/2, 0 1/2 1/2; 2 (d) 1/2 0 1/2, 1/2 1/2 1/2; двухкратный комплекс с параметром 2 (e) $x\,1/4z$, $\bar{x}\,3/4\bar{z}$ и общий четырехкратный комплекс

$$4\,(f)\,xyz; \quad \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \quad \bar{x},\ {}^1/_2 + y,\ \bar{z}, \quad x,\ {}^1/_2 - y,\ z.$$

Этот анализ показывает, что два атома ртути могут находиться только в положении 2 (e), так как положения 2 (a), 2 (b), 2 (c) и 2 (d) требуют

усиления интенсивности рефлексов hkl с четными значениями h, k и l. Как будет показано ниже, отмеченные положения атомов ртути действительно подтверждаются.

Определение структуры

а) Построение и анализ векторных моделей

Наличие в исследуемых соединениях тяжелых атомов ртути дает возможность, использовав метод построения проекции межатомных векторов,

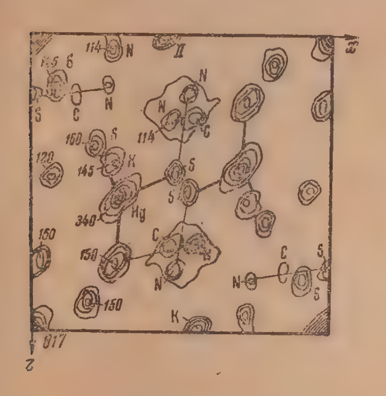


Рис. 2. Проекция $P(xz)$ для $Hg(SCN)_2 KSCN$

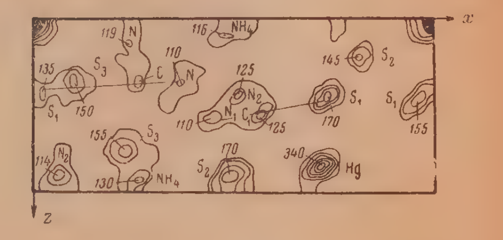


Рис. 3. Проекция $P(xz)$ для $Hg(SCN)_2 NH_4SCN$

непосредственно определить положения этих атомов. Известно, что каждый максимум функции:

$$P(xyz) = \sum_{h} \sum_{k} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F^2(hkl) \cos 2\pi (hx + ky + lz),$$

определяет вектор между двумя атомами в элементарной ячейке. Необходимые для вычисления функции $P(xyz)$ коэффициенты $F^2(hkl)$ определялись из измеренных значений интенсивности диффракционных пятен на рентгено-гониометрических развертках слоевых линий. Количественная оценка интенсивности производилась визуально с использованием шкал с марками почернения. На рис. 2 и 3 даны проекции межатомных векторов для обоих соединений на плоскость (010). Положение и веса максимумов функции межатомных векторов в проекции на плоскость (100) даны на рис. 4. Анализ этой проекции показывает, что все атомы располагаются в двух плоскостях $y = 0$ и $y = {}^1/_2$. Это устанавливает наличие симметрии в кристаллах и, следовательно, приводит к однозначному выбору пространственной группы.

Проекции межатомных векторов рис. 2 и 3 (для удобства даны в прямоугольной системе координат) подтверждают указанное выше расположение атомов ртути. При определении положения атомов калия (аммония) мы воспользовались изоморфизмом исследуемых соединений. Сравнивая веса пиков (табл. 3) обеих проекций, видим, что для всех максимумов они остаются приблизительно постоянными, за исключением пика II, вес которого повышается от 116 до 170 при переходе от аммониевого к калиевому соединению. Это позволяет заключить, что максимум II соответствует вектору Hg — (K, NH_4).

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения структурных амплитуд *F (hol)*

hol	Калиевая		Аммониевая		*hol*	Калиевая		Аммониевая	
	$F_{эксп}$	$F_{расч}$	$F_{эксп}$	$F_{расч}$		$F_{эксп}$	$F_{расч}$	$F_{эксп}$	$F_{расч}$
02	55	—72	48	—74	500	16	—11	27	—16
03	8	10	0	0,3	501	63	66	52	68
04	73	76	55	60	52	36	—30	28	—27
05	68	—60	53	—56	53	52	—51	37	—57
06	32	—30	28	—27	54	26	21	28	29
07	39	45	28	47	55	46	46	52	59
08	18	18	16	22	56	46	—38	50	—48
09	35	—54	23	—53	57	18	—10	—	—
0,10	18	18	15	16	58	54	46	46	48
0,11	31	50	23	38	5,10	37	—50	44	—73
101	35	—78	35	—88	5,11	—	—	8	10
12	24	—22	21	—15	5,12	34	34	32	48
13	39	50	38	62	600	34	32	37	40
14	19	19	8	10	601	44	40	37	35
15	64	—70	59	—77	62	56	—66	51	—63
16	12	3	29	30	63	39	—44	23	—30
17	24	35	31	43	64	66	67	55	69
18	—	—	11	—18	65	30	28	21	20
19	19	—24	19	—29	66	49	—46	—49	—45
1,10	24	37	25	48	67	—	—	19	12
1,11	12	23	11	— 3	68	36	57	34	27
1,12	24	—37	28	—49	69	27	—31	38	—37
200	22	—18	25	—16	610	35	—45	31	—33
201	42	—72	34	—72	6,11	21	32	32	46
22	32	31	30	39	6,12	24	31	—	—
23	46	70	31	50	6,13	15	—50	35	—36
24	70	—90	54	—78	700	45	55	40	47
25	45	—55	31	—44	701	45	—53	43	—40
26	65	60	49	72	72	55	—52	46	—55
27	34	36	28	31	73	42	41	28	44
28	—37	—54	34	—42	74	60	56	45	60
29	13	7	13	— 2	75	50	—50	46	—48
2,10	8	10	0	0,3	76	18	—15	22	—25
2,11	10	—19	10	—31	77	46	41	43	45
2,12	28	—46	25	—30	78	21	14	13	10
300	39	—50	42	—52	79	43	—53	37	—58
301	16	8	8	— 2	7,10	15	9	13	10
32	41	45	35	40	7,11	19	20	22	37
34	60	—70	31	—30	7,12	20	—17	23	—19
35	45	37	59	—74	7,13	12	—34	22	—29
36	50	48	38	50	800	24	25	19	30
37	22	—16	42	57	801	46	—51	45	—55
38	30	—41	25	—38	82	8	0	45	10
39	31	44	28	—44	83	44	47	34	50
3,11	16	—24	28	—46	84	18	17	—	—
3,12	13	—20	13	2	85	56	—60	56	—55
400	70	—85	70	—90	86	26	28	46	30
401	24	32	27	33	87	37	52	38	36
42	22	30	18	24	88	17	—14	29	—32
43	43	—55	44	—43	89	35	—53	40	—45
44	50	—51	44	—32	8,10	28	26	37	38
45	64	77	66	75	8,12	21	—30	27	—20
46	12	10	—	—	900	17	—23	12	—13
47	48	—59	37	—48	901	27	—51	29	—51
48	10	8	24	16	92	28	42	23	37
49	42	75	36	55	93	27	26	21	34
4,10	24	—27	32	—40	94	31	—43	25	—29
4,11	33	—51	34	—38	95	12	— 7	8	—20
4,12	—	—	20	22	96	46	66	53	61
4,13	—	—	25	31	97	—	—	19	— 5

Таблица 2 (продолжение)

hol	Калиевая		Аммониевая	
	$F_{эксп}$	$F_{расч}$	$F_{эксп}$	$F_{расч}$
98	48	—60	48	—44
9,10	44	44	41	58
9,11	43	—21	29	—19
9,12	24	—22	21	—23
10,00	24	—39	22	—48
10,01	17	—16	11	—19
10,2	24	36	24	49
10,3	13	11	—	—
10,4	24	—29	21	—33
10,5	26	21	23	17
10,6	21	26	15	24
10,7	34	—32	34	—45
10,8	34	—39	21	—19
10,9	38	37	42	42
10,11	34	—39	32	—44
11,01	40	47	21	44
11,2	39	36	21	39
11,3	28	—39	21	—33
11,4	15	—18	—	—
11,5	44	53	30	43
11,6	—	—	8	— 6
11,7	48	—45	34	—41
11,8	—	—	13	8
11,9	28	24	31	42
11,10	38	—42	31	—28
11,11	37	47	32	52
12,01	34	—22	12	—20
12,2	13	—17	12	—14
12,3	20	—25	23	—31
12,5	36	39	26	39
12,6	36	—35	32	—42
12,7	16	—23	16	—22
12,8	12	15	19	27
12,9	17	14	—	—
12,10	—	—	32	—35
13,02	—	—	23	—39
13,4	34	50	24	—39
13,6	52	—63	38	—57
13,7	8	12	15	19
13,8	—	—	21	38

$\bar{h}ol$	Калиевая		Аммониевая	
	$F_{эксп}$	$F_{расч}$	$F_{эксп}$	$F_{расч}$
$\bar{1}$,01	37	62	47	62
$\bar{1}$2	39	—24	47	—41
$\bar{1}$3	39	—43	41	—34
$\bar{1}$5	8	— 6	17	—18
$\bar{1}$6	42	—49	44	—49
$\bar{1}$7	17	— 7	14	24
$\bar{1}$8	32	59	31	61
$\bar{1}$9	14	—17	18	—32
$\bar{1}$,10	8	—33	—	—
$\bar{1}$,11	—	—	23	31
$\bar{2}$,01	51	60	58	84
$\bar{2}$2	—	—	8	5
$\bar{2}$3	42	—58	56	—63
$\bar{2}$4	32	41	34	45
$\bar{2}$5	50	47	43	31
$\bar{2}$6	43	—53	45	—56
$\bar{2}$7	31	—45	31	—39
$\bar{2}$8	27	52	27	51
$\bar{2}$9	8	23	—	—
$\bar{2}$,10	19	—33	22	—40
$\bar{3}$1	47	47	50	56
$\bar{3}$2	56	50	50	47
$\bar{3}$3	38	—30	44	—39
$\bar{3}$4	38	—45	29	—38
$\bar{3}$5	44	51	50	61
$\bar{3}$7	27	—45	32	—47
$\bar{3}$8	15	—24	—	—
$\bar{3}$9	24	46	25	48
$\bar{4}$0,1	15	7	—	—
$\bar{4}$2	54	69	64	75
$\bar{4}$3	29	12	14	17
$\bar{4}$4	32	—67	59	—74
$\bar{4}$5	36	21	24	16
$\bar{4}$6	39	32	27	36
$\bar{4}$7	10	—21	15	—23
$\bar{4}$8	18	—38	17	—36
$\bar{4}$9	20	32	18	43
$\bar{5}$0,1	55	—59	60	—57
$\bar{5}$2	13	14	24	27
$\bar{5}$4	21	—23	29	—30
$\bar{5}$5	25	—33	20	—26
$\bar{5}$6	—	—	10	21
$\bar{5}$7	10	24	—	—
$\bar{5}$8	31	—55	27	—45
$\bar{6}$0,1	36	—47	53	—49
$\bar{6}$2	13	—21	28	—23
$\bar{6}$3	36	50	43	55
$\bar{6}$4	—	—	10	6
$\bar{6}$5	18	—30	22	—45
$\bar{6}$7	10	—30	8	—30
$\bar{6}$8	8	29	20	31
$\bar{7}$,02	26	—43	25	—33
$\bar{7}$3	12	11	—	—
$\bar{7}$4	31	58	27	47

Таблица 2 (продолжение)

$\bar{h}ol$	Калиевая		Аммониевая		$\bar{h}ol$	Калиевая		Аммониевая	
	$F_{эксп}$	$F_{расч}$	$F_{эксп}$	$F_{расч}$		$F_{эксп}$	$F_{расч}$	$F_{эксп}$	$F_{расч}$
$\bar{7}5$	20	—28	20	—38	$\bar{9}2$	8	2	8	— 4
$\bar{7}6$	13	—30	—	—	$\bar{9}3$	43	—66	30	—53
$\bar{7}7$	18	38	21	30	$\bar{9}4$	16	19	12	23
$\bar{8}$,01	15	9	12	12	$\bar{9}5$	30	53	23	44
$\bar{8}2$	16	—30	16	—37	$\bar{1}0$,02	20	34	14	33
$\bar{8}3$	16	—17	11	—15	$\bar{1}0$,3	10	—30	18	—31
$\bar{8}4$	24	53	24	65	$\bar{1}0$,4	—	—	11	—19
$\bar{8}5$	8	8	—	—	$\bar{1}1$,01	13	—30	10	—25
$\bar{8}6$	18	—32	23	—44	$\bar{1}1$,2	18	34	15	27
$\bar{9}$,01	28	42	24	39					

Таблица 3

Веса максимумов проекций межатомных векторов на плоскость (010)

№ максимума	Калиевая соль		Аммониевая соль		№ максимума	Калиевая соль		Аммониевая соль	
	абс.	отн.	абс.	отн.		абс.	отн.	абс.	отн.
0	817	1,00	775	1,00	IX	160	0,19	160	0,20
I	340	0,42	340	0,44	X	135	0,165	115	0,15
II	170	0,20	116	0,15	XI	120	0,145	115	0,15
III	150	0,18	170	0,22	XII	115	0,14	120	0,155
IV	155	0,19	170	0,22	XIII	110	0,135	108	0,14
V	160	0,19	155	0,20	XIV	112	0,135	110	0,14
VI	145	0,18	130	0,17	XV	120	0,145	125	0,16
VII	145	0,18	145	0,19	XVI	110	0,135	110	0,14
VIII	150	0,18	140	0,18					

Дальнейшая расшифровка структуры и определение координат атомов серы, азота и углерода проводилась с использованием метода псевдоцентров симметрии [4]. Применение данного метода хорошо иллюстрируется векторной моделью кристаллов (рис. 5), на которой цифрами *1*, *2*, *3* и *4* обозначены возникающие внутри элементарной ячейки псевдоцентры симметрии. Поскольку в независимой области ($^1/_2$ ячейки) находится только один главный максимум I, соответствующий вектору Hg — Hg, то за действующую систему псевдоцентров надо взять 2-й и 4-й псевдоцентры и выяснить, какие из векторов, исходящих из точек *A* и *B*, преобразуются этими центрами. Максимум II преобразуется центром 2 в максимум VI, а вектор A — II в вектор I—VI. Максимум IX преобразуется в максимум III, а вектор A — IX в вектор I—III и т. д. Анализируя подобным образом все остальные пики, можно из всего количества максимумов векторной модели выделить независимые максимумы. Таковыми в данном случае будут: II, III, IV, V, X, XI, XIV. Все эти максимумы располагаются вокруг главного максимума I, и поскольку они преобразуются псевдоцентрами симметрии, то согласно сказанному в [4] должны отвечать истинному расположению атомов в элементарной ячейке. Поэтому вся

картина расположения максимумов вокруг атома ртути должна тождественно воспроизводиться на проекциях электронной плотности.

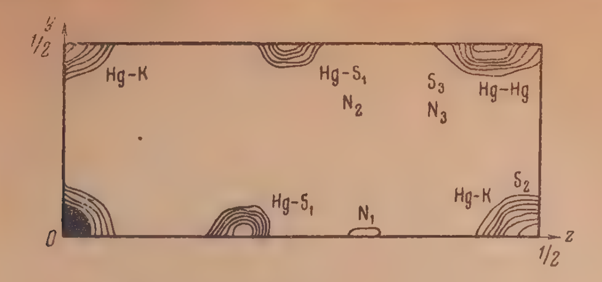


Рис. 4. $P(yz)$ кристалла $Hg(SCN)_2$ KSCN

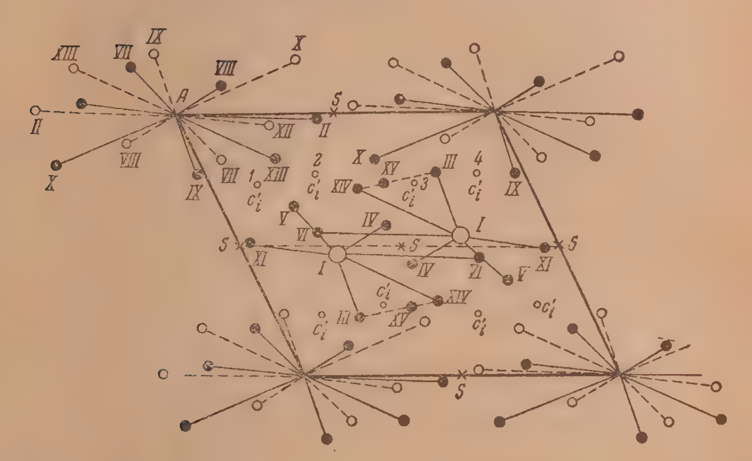


Рис. 5. Векторная модель кристаллов $Hg(SCN)_2$ ASCN; A = K, NH_4

б) Построение проекций электронной плотности

Указанный выше метод позволяет однозначно определить координаты (табл 4) атомов, исходя из векторных моделей. Из найденных значений координат атомов были вычислены знаки структурных амплитуд для построения проекций электронной плотности кристаллов. Как и следовало ожидать, атомы ртути не определяют знаков всех структурных амплитуд, так как многие из них существенно зависят от параметров атомов калия и серы.

Таблица 4

Координаты атомов Hg, K и S, вычисленные из векторных моделей

Атомы	Калиевая соль		Аммониевая соль		№ максимума
	x	z	x	z	
Hg	0,145	0,725	0,144	0,723	I
K, NH_4	0,590	0,705	0,609	0,750	II, VI
S_1	0,120	0,512	0,124	0,505	III, IX
S_2	0,329	0,808	0,336	0,811	IV, VIII
S_3	0,064	0,897	0,063	0,876	V, VII

Таблица 5

Атомы	Калиевая соль			Аммониевая соль		
	x	y	z	x	y	z
Hg	0,146	0,250	0,727	0,147	0,250	0,723
K, NH_4	0,600	0,750	0,722	0,585	0,750	0,727
S_1	0,120	0,250	0,512	0,122	0,250	0,509
S_2	0,333	0,750	0,813	0,331	0,750	0,807
S_3	0,063	0,250	0,901	0,071	0,250	0,904
N_1	0,398	0,250	0,567	0,393	0,250	0,566
N_2	0,610	0,750	0,914	0,611	0,750	0,924
N_3	0,795	0,250	0,721	0,805	0,250	0,729
C_1	0,282	0,250	0,549	0,280	0,250	0,552
C_2	0,354	0,750	0,9[illegible]2	0,357	0,750	0,967
C_3	0,911	0,250	0,791	0,917	0,250	0,812

Знаки незначительного числа слабых интерференций определяются положением легких атомов. Полученные проекции электронных плотностей (рис. 6 и 7) полностью подтвердили данные анализа векторных моделей и позволили уточнить координаты всех атомов, а в особенности координаты легких атомов.



Рис. 6. $\rho_к (xz)$ кристалла $Hg(SCN)_2 NH_4SCN$

Сравнение проекций электронной плотности кристаллов с проекциями межатомных векторов показывают, что эти последние уже давали четкое отображение группы родана. В табл. 5 приведены координаты всех атомов, полученные путем последовательного построения проекций электронной плотности.

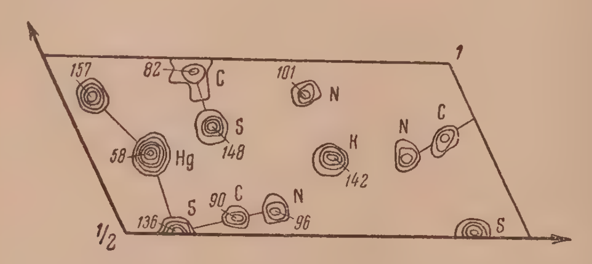


Рис. 7. $\rho_к (xz)$ для кристалла $Hg(SCN)_2 KSCN$

Описание структуры

Как было указано выше, все атомы располагаются в двух плоскостях перпендикулярных оси y, на расстоянии $y = {}^1/_2$.

Как показывает экспериментальный материал по строению кристаллических веществ, симметрия образующих структуру частиц часто отображается в симметрии кристалла и определяет основной мотив упаковки. В нашем случае нельзя говорить о создании ионами родана независимой упаковки, однако слоистый характер структуры, очевидно, обуславли-

вается плоским расположением этих групп. В каждом слое расположены атомы ртути и калия (аммония), окруженные группами родана. Ковалентную связь ртуть образует с двумя атомами серы S_1 и S_3. Эти атомы расположены в одной плоскости со ртутью на расстояниях 2,51 и 2,45 Å и дают возможность выделить молекулярную группу $Hg(SCN)_2$. Исходя из направленности гибридных орбит, образованных *s*- и *p*-электронами по прямой линии, надо было ожидать линейности группы $Hg(SCN)_2$. Однако, как

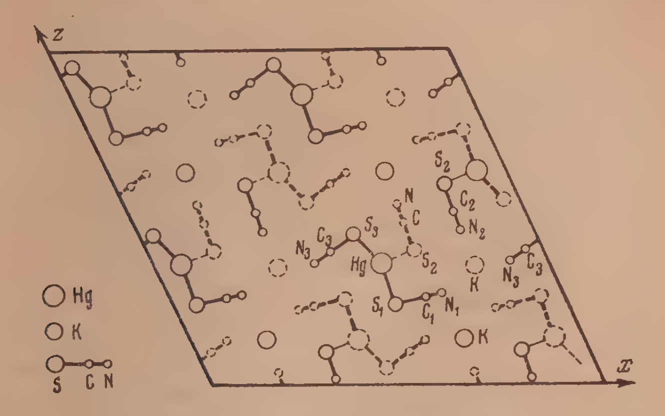


Рис. 8. Проекция структуры $Hg(SCN)_2 ASCN$; $A = K$, NH_4 на плоскость (*xz*)

видно было уже из проекций межатомных векторов, а затем из проекций электронной плотности, линейная конфигурация в кристаллах рассматриваемых соединений значительно деформирована и валентный угол в связи $S_1—Hg — S_3 = 155° \pm 5°$. Кроме указанных двух атомов серы к атому ртути подходят еще два атома S_2, находящиеся в различных плоскостях на расстонии 2,78 Å и составляющие угол $S_2— Hg — S_2 = 95°10'$. Найденное расстояние указывает на ионный характер этой связи. Причины деформации угла связи, очевидно, надо искать в требованиях плотной упаковки, а также в электростатическом взаимодействии атомов калия с атомами роданидной группы.

Азотными концами группы родана направлены к ионам калия (аммония) и создают вокруг них окружение из атомов азота. Характерно, что асимметричные ионы родана, находящиеся в различных плоскостях, упаковываются попарно во взаимно перпендикулярных направлениях. Эта закономерность наблюдается и в других соединениях с роданидными группами [1]. Атомы азота, принадлежащие соответствующим роданидным группам, находятся в различных плоскостях с атомами калия (аммония) на расстояниях 2,90—3,18 Å. Размеры ионов родана следующие: $S_1—N_1 = 2,82$ Å, $S_3— N_3 = 2,80$ Å и $S_2— N_2 = 2,75$ Å. На основе найденной нами структуры соединений роданистой ртути и калия (аммония) можно однозначно утверждать, что эти соединения принадлежат к типу двойных солей, а не комплексных соединений, так как в кристалле можно выделить молекулярные группы $Hg(SCN)_2$. В соответствии со структурными данными химическую формулу рассматриваемых соединений следует писать в виде: $Hg(SCN)_2 \cdot ASCN$; $A = K$, NH_4. Полученные результаты дают новый пример больших возможностей метода рентгеноструктурного анализа при решении чисто химических вопросов, связанных, в частности, с глубоким изучением природы двойных солей. Применение для решения вопроса, поставленного в настоящем исследовании, о природе $Hg(SCN)_2 \cdot ASCN$ одних химических и магнитных методов оказалось мало эффективным.

Выражаем благодарность В. П. Глушковой за измерение плотностей кристаллов, З. В. Звонковой за ценные советы при проведении данного исследования.

Выводы

1. Установлено, что кристаллы калий — ртуть роданида $Hg(SCN)_2 \cdot KSCN$ и аммоний — ртуть роданида $Hg(SCN)_2 \cdot NH_4SCN$ принадлежат к моноклинной сингонии, относятся к кристаллическому классу $C_{2h} - \frac{2}{m}$ и являются изоморфными.

2. Определены размеры элементарных ячеек, число молекул, рентгенографические и пикнометрические плотности:

$$Hg(SCN)_2 KSCN: \quad a = 11{,}081 \text{ Å}; \quad b = 4{,}07 \text{ Å}; \quad c = 10{,}915 \text{ Å}. \quad \beta = 114°45'; \quad Z = 2; \quad \sigma_n = 3{,}00; \quad \sigma_x = 3{,}05; \quad Hg(SCN)_2 NH_4SCN: \quad a = 11{,}185 \text{ Å}; \quad b = 4{,}08 \text{ Å}; \quad c = 10{,}935 \text{ Å}; \quad \beta = 114°55'; \quad Z = 2; \quad \sigma_n = 2{,}86; \quad \sigma_x = 2{,}86.$$

Пространственная группа $C^2_{2h} - P2_1/m$.

3 Все атомы в структуре занимают двухкратные положения с общим числом параметров 22. Определены параметры всех атомов.

4. Межатомные расстояния указывают на существование молекулярных групп $Hg(SCN)_2$ с ковалентным характером связи и с искаженным валентным углом.

5. Предложенная структура хорошо согласуется с габитусом кристаллов.

6. Рентгеноструктурное исследование показывает, что роданидные соединения ртути с калием (аммонием) относятся к типу двойных солей.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
12. II. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. З. В. Звонкова и Г. С. Жданов, Журн. физ. химии, **23**, 1495, 1949.
2. I. W. Jeffrey, Nature, **159**, 610, 1947.
3. S. B. Hendricks, H. E. Mervin, Amer. Journ. Sci., **15**, 487, 1928.
4. В. В. Санадзе и Г. С. Жданов, ДАН, **73**, 111, 1950.
5. Г. С. Жданов и В. А. Поспелов, ЖЭТФ, **15**, 709, 1945.

О СПОСОБЕ УЧЕТА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В РАСТВОРАХ

В. А. Кожеуров

Обычно ближний порядок в растворах учитывается методом Бете [1—3]. Метод этот состоит в построении приближенного значения большой статистической суммы для некоторой типичной группы мест. Однако задача учета ближнего порядка в растворах может быть решена значительно проще, но с той же точностью, несколько иным методом, суть которого излагается ниже.

В частном случае твердого раствора, содержащего равное число атомов обоих сортов, причем энергии взаимодействия между парами одноименных атомов одинаковы ($U_{11} = U_{22}$), ближний порядок может быть учтен при помощи простого метода, предложенного Я. И. Френкелем [4]. В основе этого метода лежит сравнение вероятностей различных способов заполнения пары соседних мест кристаллической решетки, причем вероятность определенного способа заполнения принимается пропорциональной больцмановскому фактору, содержащему взаимную потенциальную энергию рассматриваемой пары атомов.

Чтобы сделать этот метод применимым в общем случае, необходимо учесть влияние остальной части раствора на характер заполнения выбранной пары мест. Влияние это может быть сведено к тому, что появление атома B на одном из мест выбранной пары будет в ζ раз более вероятным, чем появление на том же месте атома A. Коэффициент ζ должен зависеть от состава раствора и энергий взаимодействия частиц. В дальнейшем он исключается при помощи условия, что вероятности различных способов заполнения данной пары мест должны быть пропорциональны средним числам соответствующих пар частиц.

Рассмотрим раствор, содержащий атомы A и B в количествах N_1 и N_2 соответственно. Энергии взаимодействия пусть будут равны U_{11}, U_{12} и U_{22}. Тогда для вероятностей различных способов заполнения некоторой пары соседних мест можно написать

$$p_{11} = Ce^{-\frac{U_{11}}{kT}}; \; p_{12} = p_{21} = Ce^{-\frac{U_{12}}{kT}}\zeta; \; p_{22} = Ce^{-\frac{U_{22}}{kT}}\zeta^2. \tag{1}$$

Здесь p_{12} — вероятность того, что первое место выбранной пары занято атомом A, а второе — атомом B; p_{21} — вероятность обратного размещения атомов.

Обозначим среднее число пар атомов A и B, занимающих соседние места кристаллической решетки, zX, где z — координационное число. Числа пар $A — A$ и $B — B$ будут равны $\frac{z(N_1 - X)}{2}$ и $\frac{z(N_2 - X)}{2}$. На основании того, что вероятности различных способов заполнения выбранной пары мест должны быть пропорциональны средним числам соответствующих пар частиц, можно написать

$$\frac{p_{12} + p_{21}}{p_{11}} = 2e^{-\frac{U_{12} - U_{11}}{kT}}\zeta = \frac{2X}{N_1 - X}, \tag{2}$$

$$\frac{p_{12} + p_{21}}{p_{22}} = 2e^{-\frac{U_{12} - U_{22}}{kT}}\frac{1}{\zeta} = \frac{2X}{N_2 - X}. \tag{3}$$

Исключая ζ из (2) и (3), получим

$$\frac{\overline{X}^2}{(N_1-\overline{X})(N_2-\overline{X})} = e^{-\frac{2U_{12}-U_{11}-U_{22}}{kT}} = \eta^2, \qquad (4)$$

т. е. обычное условие «квази-химического равновесия». К этому же условию приводит и метод Бете (первое приближение), но более длинным путем. В случае необходимости из уравнений (2) и (3) можно исключить $\overline{X}$ и получить ζ как функцию состава и энергий взаимодействия частиц.

Необходимо отметить, что видоизменение метода Бете, при котором вместо обычной группы из $z+1$ места рассматривается пара соседних мест, было описано Гуггенгеймом [5]. Однако изложенный способ проще в методическом отношении, поскольку он избавляет от введения большой статистической суммы и позволяет оперировать вместо этого простым и наглядным понятием вероятности определенного способа заполнения выбранной пары мест.

Описанный метод может быть применен без существенных изменений и к так называемым «ионным» растворам [6]. В прежних сообщениях [7] мы рассматривали термодинамические свойства некоторых ионных растворов с общим анионом. Энергию раствора мы выражали через величину ε_{ij}. Величина ε_{ij} представляет собой энергию катиона сорта i по отношению к ближайшим анионам, когда следующий катионный слой заполнен катионами сорта j. Порядок индексов у величин ε_{ij} существен, так как $\varepsilon_{ij} \neq \varepsilon_{ji}$. Энергия анионов в наших расчетах явным образом не учитывалась; поэтому можно вообще игнорировать наличие анионов, рассматривая его только как причину «притяжения» катионов друг к другу. Если обозначить энергии этого притяжения через U_{11}, U_{12} и U_{22}, то между ними и величинами ε_{ij} легко устанавливаются простые соотношения. Энергия раствора через величины U выразится уравнением

$$E = -\frac{zN_1}{2}U_{11} + \frac{zN_2}{2}U_{22} + zX\left(U_{12} - \frac{U_{11}+U_{22}}{2}\right). \qquad (5)$$

Выражая ее, с другой стороны, через величины ε_{ij}, получим

$$E = N_1\varepsilon_{11} + N_2\varepsilon_{22} + X(\varepsilon_{12} + \varepsilon_{21} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}). \qquad (6)$$

Чтобы (5) и (6) совпадали, необходимо положить

$$U_{11} = \frac{2\varepsilon_{11}}{z}; \quad U_{22} = \frac{2\varepsilon_{22}}{z} \quad \text{и} \quad U_{12} - \frac{U_{11}+U_{22}}{2} = \frac{\varepsilon_{12}+\varepsilon_{21}-\varepsilon_{11}-\varepsilon_{22}}{z}$$

или

$$U_{12} = \frac{\varepsilon_{12}+\varepsilon_{21}}{z}.$$

Ранее, в окончательных формулах для термодинамических свойств растворов мы пользовались обозначениями:

$$E_1 = N\varepsilon_{11}, \quad E_2 = N\varepsilon_{22} \quad \text{и} \quad Q_{12} = N(\varepsilon_{12} + \varepsilon_{21} - \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}),$$

где N — число Авогадро. В этих обозначениях,

$$\eta = e^{-\frac{2U_{12}-U_{11}-U_{22}}{2kT}} = e^{-\frac{Q_{12}}{zRT}}. \qquad (7)$$

Разумеется, при применении этого метода к ионным растворам под выбранной парой мест следует понимать пару соседних мест «катионной решетки» раствора.

Уравнение (4) может быть использовано для вычисления свободной энергии и других термодинамических свойств раствора. Сделать это можно следующим образом. Представим конфигурационную часть статистической суммы раствора в следующем виде:

$$Z = \sum_X g(N_1, N_2 X)\, e^{-\frac{N_1E_1+N_2E_2+XQ_{12}}{RT}}. \tag{8}$$

Здесь $g(N_1, N_2, X)$ представляет собой число конфигураций, каждой из которых соответствует одинаковое число zX разносортных пар. Числитель экспонента является выражением (6) для энергии данной конфигурации. Суммирование выполняется по всем конфигурациям или, что то же самое, по всем значениям числа X.

Перепишем (8) следующим образом:

$$Z = e^{-\frac{N_1E_1+N_2E_2+\overline{X}Q_{12}}{RT}} \sum_X g(N_1, N_2, X)\, e^{-\frac{(X-\overline{X})Q_{12}}{RT}} =$$

$$= e^{-\frac{N_1E_1+N_2E_2+XQ_{12}}{RT}} Z_1(\overline{X}), \tag{9}$$

где

$$Z_1(\overline{X}) = \sum_X g(N_1, N_2, X)\, e^{-\frac{(X-X)Q_{12}}{RT}}. \tag{10}$$

Величина $\overline{X}$ в (9) и (10) представляет собой некоторое частное, пока произвольное, значение X. То значение $\overline{X}$, которое соответствует максимуму $\ln Z$, должно удовлетворять уравнению

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \overline{X}} = -\frac{Q_{12}}{RT} + \frac{\partial \ln Z_1(\overline{X})}{\partial \overline{X}} = 0. \tag{11}$$

Будем считать, что это значение совпадает со средней величиной X, т. е. удовлетворяет одновременно и уравнению (4). Из (4) и (7) получим

$$\frac{Q_{12}}{RT} = -z \ln \eta = \frac{z}{2}[\ln(N_1 - \overline{X}) + \ln(N_2 - \overline{X}) - 2\ln \overline{X}].$$

Следовательно,

$$\frac{\partial \ln z_1(X)}{\partial \overline{X}} = \frac{z}{2}[\ln(N_1 - \overline{X}) + \ln(N_2 - \overline{X}) - 2\ln X]. \tag{12}$$

Интегрируя (12), найдем $Z_1(\overline{X})$ как функцию X. Для определения постоянной интегрирования необходимо воспользоваться тем обстоятельством, что при $\frac{Q_{12}}{RT} = 0$ и, следовательно, $\eta = 1$, $\overline{X} = \frac{N_1N_2}{N_1+N_2}$, как это следует из (4). Вместе с тем при этом условии на основании (10) имеем

$$Z_1(\overline{X}) = \sum_X g(N_1, N_2, X) = \frac{(N_1+N_2)!}{N_1!\, N_2!}, \tag{13}$$

так как $Z_1(\overline{X})$, когда $\frac{Q_{12}}{RT} = 0$, представляет собой просто полное число конфигураций.

Произведя необходимые вычисления, получим

$$\ln Z_1(\overline{X}) = -N_1 \ln x_1 - N_2 \ln x_2 - -\frac{z}{2}\left(N_1 \ln \frac{x_1 - \overline{X}'}{x_1^2} + N_2 \ln \frac{x_2 - \overline{X}'}{x_2^2}\right) + \frac{\overline{X} Q_{12}}{RT}. \quad (14)$$

Здесь x_1 и x_2, в зависимости от природы раствора, — молярные, атомные или ионные доли компонентов, а $X' = \frac{\overline{X}}{N_1 + N_2}$. Подстановка (14) в (9) дает

$$\ln Z = -\frac{N_1 E_1}{RT} - \frac{N_2 E_2}{RT} - N_1 \ln x_1 - N_2 \ln x_2 - -\frac{z}{2}\left(N_1 \ln \frac{x_1 - \overline{X}'}{x_1^2} + N_2 \ln \frac{x_2 - \overline{X}'}{x_2^2}\right). \quad (15)$$

Приведенный вывод статистической суммы раствора является некоторым видоизменением вывода Чанга [8] числа конфигураций адсорбированного вещества на поверхности адсорбента. Чанг ограничивается в большой и обычной статистических суммах максимальным слагаемым. Наш вывод показывает, что в этом нет необходимости; кроме того, вычисляемая таким методом величина является, строго говоря, не числом конфигураций, а величиной $Z_1(\overline{X})$, определяемой выражением (10).

Из (15) легко получается выражение для свободной энергии раствора:

$$F = -kT \ln Z = n_1 F_1 + n_2 F_2 + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + +\frac{zRT}{2}\left(n_1 \ln \frac{x_1 - \overline{X}'}{x_1^2} + n_2 \ln \frac{x_2 - \overline{X}'}{x_2^2}\right). \quad (16)$$

Величины E_1 и E_2 отождествлены со свободными энергиями чистых компонентов, поскольку мы вычисляем только конфигурационную часть свободной энергии.

Описанный метод легко может быть распространен на многокомпонентные системы. В случае трех компонентов для свободной энергии получается уравнение

$$F = n_1 F_1 + n_2 F_2 + n_3 F_3 + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + n_3 \ln x_3) + +\frac{zRT}{2}\left(n_1 \ln \frac{x_1 - \overline{X}'_{12} - \overline{X}'_{13}}{x_1^2} + n_2 \ln \frac{x_2 - \overline{X}'_{12} - \overline{X}'_{23}}{x_2^2} + n_3 \ln \frac{x_3 - \overline{X}'_{13} - \overline{X}'_{23}}{x_3^2}\right). \quad (17)$$

Аналогично случаю бинарного раствора, $z\overline{X}_{ij}$ представляет собой число пар, образованных частицами i и j, $\overline{X}'_{ij} = \frac{\overline{X}_{ij}}{N_1 + N_2 + N_3}$. Из формул (16) и (17) легко могут быть получены выражения для других термодинамических свойств. Практические приложения этих формул будут обсуждены в дальнейшем в связи с рассмотрением термодинамических свойств конкретных ионных растворов.

Автор весьма признателен Я. И. Френкелю за внимание и интерес к работе.

Выводы

1. Для учета ближнего порядка в растворе рассматриваются вероятности различных способов заполнения пары соседних мест «кристаллической решетки» раствора. Вероятность того или иного способа заполнения

принимается пропорциональной больцмановскому фактору, содержащему энергию взаимодействия частиц, занимающих эти места. Влияние остальной части раствора учитывается введением специального множителя ζ, показывающего, во сколько раз появление на одном из мест выбранной пары частицы одного сорта более вероятно, чем появление на том же месте частицы другого сорта. В конечном счете этот метод приводит к тому же условию «квази-химического» равновесия, что и метод Бете (первое приближение), но является более простым методом.

2. Из условия «квази-химического» равновесия для числа пар разносортных соседей получены выражения для статистической суммы и свободной энергии раствора. При этом показано, что при выводе выражения для статистической суммы раствора нет необходимости ограничиваться максимальным слагаемым ее, как это делает Чанг в своем выводе числа конфигураций адсорбированного вещества на поверхности адсорбента. Кроме того, вычисляемая таким методом величина является не числом конфигураций, а величиной $Z_1(X)$, определяемой уравнением (10).

Академия Наук СССР
Институт химии силикатов
Ленинград

Поступила
15. II. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc. A., **150**, 552, 1935.
2. R. Peierls, Proc. Roy. Soc. A., **154**, 206, 1936.
3. G. S. Rushbrooke, Proc. Roy. Soc. A., **166**, 296, 1938.
4. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945, стр. 65.
5. E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc., A., **169**, 134, 1938.
6. М. И. Темкин, Журн. физич. химии, **20**, 105, 1946.
7. В. А. Кожеуров, Журн. физич. химии, **23**, 484, 1949; Журн. прикл. химии, **23**, 233, 1950.
8. T. S. Chang, Proc. Cambr. Phil. Soc., **35**, 265, 1939.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА АКТИВНОСТЬ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

В. А. Друзь и Д. В. Сокольский

Вопросу о влиянии добавок на активность катализаторов посвящено большое число работ. До недавнего времени общепринятым считалось, что положительное (промотирующее) и отрицательное (отравляющее) действия добавок обуславливаются совершенно различными механизмами действия и не имеют ничего общего между собой.

В последние годы С. З. Рогинским [1] показано, что наряду с обычным отравлением и промотированием катализаторов более специфичным и более резко выраженным действием добавок является так называемое «модифицирование контактов». Последнее может приводить с изменением концентрации добавки к промотированию или отравлению катализатора.

Исследованию влияния добавок, в частности платины, на активность скелетного никелевого катализатора посвящены работы Делепинь и Оро [2] и Либера и Смита [3]. Не разбирая вопроса о возможном механизме действия платины, авторы ограничиваются описанием полученных результатов.

Выяснению механизма промотирования платиной никелевых катализаторов посвящены работы Д. В. Сокольского с сотрудниками [4—7]. В этих работах установлено прохождение скорости реакции через максимум при изменении концентрации вводимой платины. Такое изменение скорости реакции обусловлено вхождением атомов платины в кристаллическую решетку никелевого катализатора с образованием сплава примерного состава $Pt—Ni_2$ и с изменением существующих параметров кристаллической решетки никеля. Увеличение скорости реакции вызывается образованием смешанных активных центров Pt—Ni. Максимум скорости реакции соответствует почти полному превращению исходных активных центров никеля в смешанные платино-никелевые центры. Дальнейшее прибавление платины приводит к превращению смешанных активных центров в чисто платиновые, за счет чего часто понижается скорость реакции. Весьма любопытным является изменение порядка реакции с изменением концентрации вводимой платины, что объясняется авторами изменением соотношений концентраций реагирующих веществ, адсорбированных на поверхности катализатора.

В нашей работе при помощи потенциометрического метода исследования изучается влияние палладия, платины и бензилмеркаптана на активность скелетного никелевого катализатора при гидрировании. Введение добавок в катализатор должно отразиться как на адсорбционных характеристиках реагирующих веществ, так и на активности катализатора. Вызываемое введением добавок изменение адсорбционных потенциалов реагирующих веществ должно приводить к изменению электрохимического потенциала катализатора в ходе реакции, по сравнению с катализатором без добавок. Последнее обстоятельство должно дать дополнительные возможности для трактовки механизма действия добавок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и методика эксперимента описаны в первой статье [5]. Влияние добавок изучалось на реакциях гидрирования диметилацетиленилкарбинола, малеиновокислого и фумаровокислого натрия, достаточно хорошо исследованных при гидрировании на никеле без добавок.

Все остальные условия эксперимента сохранялись без изменения. Опыты проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении. В качестве растворителя использовался 0,1 N раствор едкого натра, по 80 мл на каждый опыт. Катализатор

приготовлялся выщелачиванием 2 г 50% сплава Ni—Al. Электродвижущая сила измерялась по 0,1N каломельному электроду. Скорость перемешивания составляла 500—600 односторонних качаний сосуда в минуту.

Для введения платины и палладия использовались водные растворы $PdCl_2 \cdot 2NaCl$ и $PtCl_4$, с содержанием 0,025 г палладия и 0,0228 г платины в 1 мл раствора.

Введение платины и палладия на насыщенный водородом катализатор при обратимом водородном потенциале не дало заметного изменения ни скорости реакции, ни значения электродвижущей силы в ходе реакции.

Можно предположить, что при потенциале обратимого водородного электрода растворенный водород образует определенное химическое соединение с металлом. Образование такого соединения препятствует включению вводимой добавки в кристаллическую решетку катализатора, и промотирующего эффекта не наблюдается.

Поэтому платина и палладий вводились в водной среде на ненасыщенный водородом катализатор. Для этого, после проведения опыта на катализаторе без добавки и снятия кривых скорости реакции и электродвижущей силы, щелочной раствор из утки сливался и вводилось необходимое количество раствора платины или палладия. Растворы встряхивались с катализатором 15—20 мин., без доступа водорода, а затем соли восстанавливались пропусканием водорода через систему. При этом платина восстанавливалась значительно труднее палладия: ее восстановление затягивалось до 1,5—2 час. После восстановления платины или палладия (что определялось качественной реакцией с 5% раствором KJ) водный раствор в утке заменялся на щелочной, катализатор насыщался водородом до обратимого водородного потенциала, и обычным методом проводилось гидрирование.

Методика введения бензилмеркаптана будет описана ниже.

Влияние палладия на активность скелетного никелевого катализатора

При гидрировании диметилацетиленилкарбинола введение палладия не изменяет порядка реакции, который остается нулевым. Вместе с тем

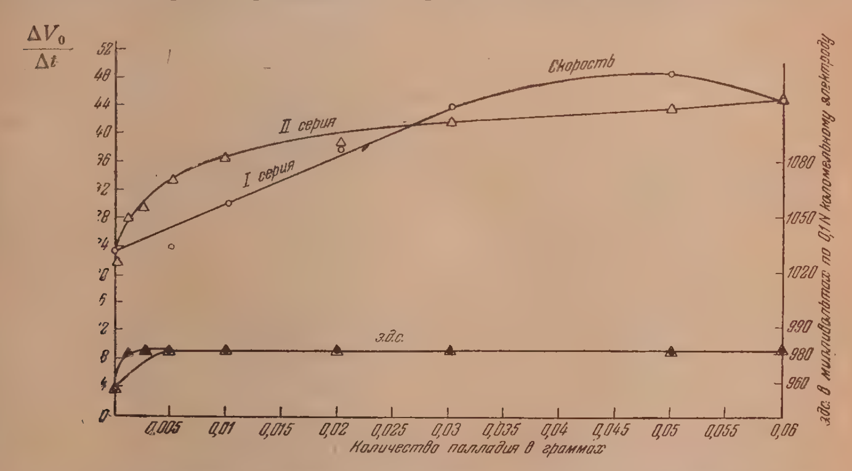


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования и э. д. с. гидрирования диметилацетиленилкарбинола на Ni от количества введенного палладия. Ni из 2 г сплава Ni—Al; карбинола 0,344 г; растворитель 80 мл 0,1 N раствора NaOH

сохраняются участки постоянного значения э. д. с. в ходе реакции как для гидрирования тройной связи, так и для гидрирования двойной связи. Однако по сравнению с гидрированием на катализаторе без введения палладия значения э. д. с. соответственно сдвигаются на 20 mV (на катализаторе без палладия э. д. с. гидрирования для тройной связи имеет значение 960 mV и для двойной связи 980 mV; с палладием — для тройной связи 980 mV, для двойной связи 1000 mV).

На рис. 1 представлены результаты двух серий опытов по промотированию палладием.

На оси ординат, слева, отложена скорость реакции, на второй оси ординат — значение э. д. с., на оси абсцисс — введенное количество палладия в граммах.

При увеличении количества палладия, добавляемого к одной и той же навеске катализатора, скорость реакции закономерно возрастает. При изменении концентрации вводимого палладия от 0,005 до 0,06 г скорость реакции увеличивается вдвое. Между тем значение э. д. с. при гидрировании тройной связи остается неизменным во всем ряду вводимых концентраций палладия и равным 980 mV. Из данных рис. 1 следует, что при введении палладия на поверхности катализатора остается в ходе реакции больше водорода, чем на непромотированном катализаторе, значение э. д. с. в ходе реакции повышается на 20 mV. С изменением концентрации вводимого палладия значение э. д. с. в ходе реакции остается постоянным, а скорость реакции заметно возрастает. Следовательно, можно сделать вывод, что возрастание скорости реакции обуславливается не увеличением количества поверхностно-адсорбированного водорода, снимаемого в ходе реакции с поверхности катализатора, а в основном за счет растворенного водорода. Причем введение палладия создает благоприятные условия для участия растворенного водорода в реакции.

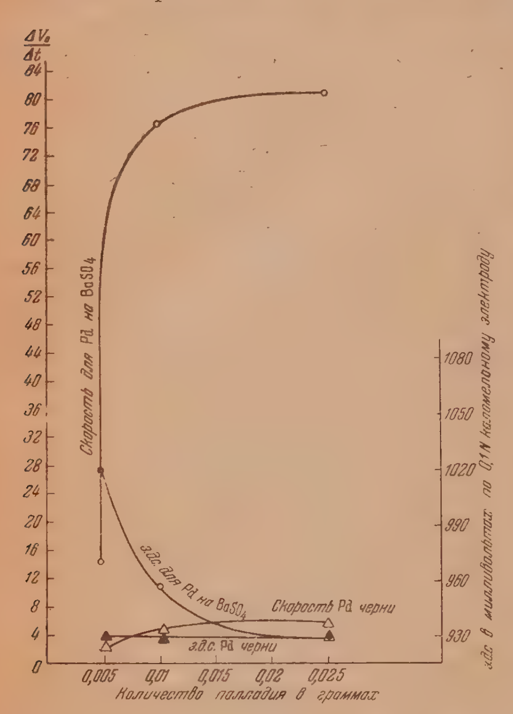


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования и э. д. с. гидрирования диметилацетиленилкарбинола на катализаторах Pd с подкладкой $BaSO_4$ и Pd-чернь в 0,1 N растворе NaOH от количества введенного палладия. Навеска $BaSO_4$ 2 г; растворитель 80 мл 0,1 N раствора NaOH

Представляло большой интерес выяснить, образуется ли на поверхности никелевого катализатора слой чистого палладия, или вводимый палладий взаимодействует с поверхностью катализатора. Для этого были поставлены опыты по гидрированию диметилацетиленилкарбинола на катализаторах Pd на $BaSO_4$ и на Pd-черни. Результаты этих опытов показаны на рис. 2. Как видно из рисунка, при увеличении количества палладиевой черни скорость реакции возрастает, а э. д. с. сохраняет постоянное значение, равное 930 mV. Очевидно, с поверхности палладиевой черни снимается реакцией больше водорода, чем у скелетного никеля, и, следовательно, энергия связи водорода с поверхностью палладия меньше, чем у никеля.

Для катализатора Pd на $BaSO_4$ при 0,025 г Pd также достигается значение э. д. с. гидрирования в 930 mV, характерное для чистого Pd. При нанесении палладия на $BaSO_4$ каждой концентрации палладия соответствует качественно отличный образец катализатора, имеющий специфичное значение э. д. с. гидрирования и отличающийся определенным значением скорости реакции. Смещение э. д. с. зависит от природы катализатора и вида проводимой реакции.

Разница в значениях э. д. с. в ходе реакции между палладиевой чернью и скелетным никелем с добавкой палладия довольно значительна (930 mV против 980 mV), и можно с уверенностью сказать, что на поверхности ске-

летного никеля при добавлении палладия не образуется слоя чистого палладия, а происходит образование своеобразного катализатора, отличного как от палладиевой черни, так и от скелетного никеля. Этот катализатор имеет бо́льшую энергию связи водорода с поверхностью, чем скелетный никель и палладиевая чернь. Кроме того, наряду с адсорбированным водородом в реакции в заметной степени начинает участвовать водород, растворенный в катализаторе. Можно предположить, что изменения свойств скелетного никеля, связанные с введением палладия, вызываются изменением соответствующих параметров решетки никеля. Однако наших данных для обоснования выдвинутого предположения недостаточно, и желательно проведение рентгенографического анализа.

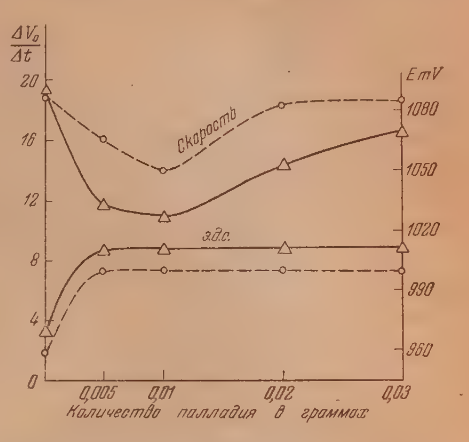


Рис. 3. Влияние палладия на скорость гидрирования малеиновокислого и фумаровокислого Na на промотированном палладием Ni в 0,1 N растворе NaOH. Ni из 2 г сплава; малеиновокислого и фумаровокислого Na по 0,725 г; растворитель 80 мл 0,1 N раствора NaOH: ○ — малеиновокислый Na; △ — фумаровокислый Na

Увеличение энергии связи адсорбированного водорода с поверхностью при введении палладия более заметно сказывается на значение э. д. с. в ходе реакции при гидрировании малеиновокислого и фумаровокислого натрия, что можно видеть из рис. 3. Однако и в этом случае структурная разница в строении молекул сказывается на значении э. д. с. в ходе реакции: малеиновокислый натрий гидрируется при значении э. д. с. 1000 mV, фумаровокислый натрий — при 1010 mV.

При введении палладия скорость реакции вначале понижается, а затем возрастает почти до первоначального значения. Очевидно, в этом случае растворенный водород почти не принимает участия в реакции.

Влияние платины на активность скелетного никелевого катализатора

Как известно, платина является хорошим катализатором в реакциях гидрирования. Следовало ожидать, что введение платины в скелетный никель приведет к увеличению скорости реакции. Однако как при гидрировании диметилацетиленилкарбинола, так и при гидрировании малеиновокислого и фумаровокислого натрия наблюдалось значительное понижение скорости реакции и увеличение э. д. с. в ходе реакции с возрастанием количества вводимой платины.

На рис. 4 показана зависимость скорости реакции и значения э.д.с. в ходе реакции от количества вводимой платины. Понижение скорости реакции происходит параллельно с увеличением значения э. д. с. В пределе достигается значение э. д. с. 1040 mV. Непрерывное увеличение значения э. д. с. указывает на возрастание количества поверхностно-адсорбированного водорода, остающегося на поверхности катализатора при протекании реакции. Так как платина почти не растворяет водорода, то увеличение энергии связи водорода с поверхностью катализатора приводит к снижению скорости реакции и увеличению значения э. д. с. в ходе реакции.

Гидрирование диметилацетиленилкарбинола на платиновой черни происходит при значении э. д. с. гидрирования в 1040 mV независимо от количества платиновой черни. Совпадение значений э. д. с. в ходе реакции для платиновой черни и для скелетного никелевого катализатора, промотированного платиной, указывает на приобретение поверхностью никеля

свойств платиновой поверхности. Однако введенного количества платины недостаточно для заполнения всей поверхности никеля, и остается предположение о перестройке решетки никеля с изменением параметров решетки. Такие изменения могут привести к приобретению поверхностью никеля свойств платиновой поверхности.

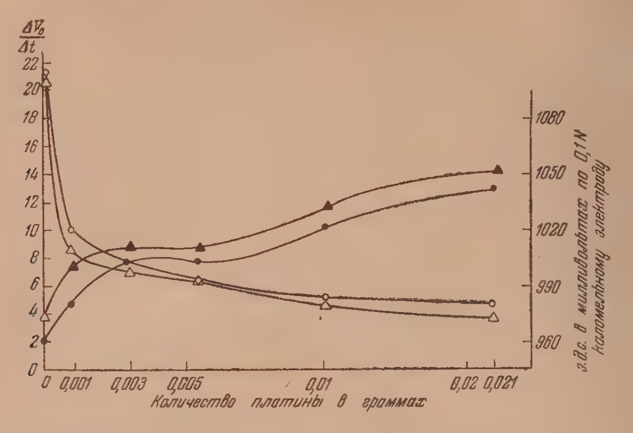


Рис. 4. Зависимость скорости гидрирования и э. д. с. гидрирования малеиновокислого и фумаровокислого Na на Ni от количества введенной платины. Навеска малеиновокислого и фумаровокислого Na по 0,725 г; Ni из 2 г сплава; растворитель 80 мл 0,1 *N* раствора NaOH; ○ — малеиновокислый Na; △ — фумаровокислый Na

Влияние бензилмеркаптана на активность скелетного никелевого катализатора

Исследовалось влияние бензилмеркаптана на чистый скелетный никелевый катализатор и на катализатор, промотированный 0,0025 г палладия. Бензилмеркаптан использовался в виде спиртового раствора с содержанием 0,002 г в 1 мл. Введение спирта в реакционную смесь, даже в количестве до 5 мл, совершенно не отражается ни на скорости реакции, ни на значении э. д. с. гидрирования.

Введение бензилмеркаптана при обратимом водородном потенциале как в случае непромотированного, так и в случае промотированного катализатора не оказало никакого влияния ни на скорость реакции, ни на значение э. д. с. гидрирования. Поэтому бензилмеркаптан вводился на ненасыщенный водородом катализатор, в свежий щелочной раствор. По мере увеличения его концентрации время встряхивания увеличивалось от 15 мин. до 1 часа. После полной адсорбции бензилмеркаптана катализатор насыщался водородом до обратимого водородного потенциала и затем проводилось гидрирование. Сравнение характера влияния бензилмеркаптана на активность и значение э. д. с. гидрирования промотированного и непромотированного катализатора при гидрировании диметилацетиленилкарбинола дается на рис. 5.

Для промотированного катализатора характерна линейная, но с изломом прямой, зависимость скорости реакции от количества введенного бензилмеркаптана. Первые порции бензилмеркаптана, значительно понижая скорость реакции, оставляют без изменения значение э. д. с. в ходе реакции. Очевидно, количество молекул углеводорода, принимающих участие в реакции с адсорбированным водородом, не изменяется и с поверхности катализатора при реакции снимается такое же количество водорода, как и до введения бензилмеркаптана. При оставлении отравленного катализатора в атмосфере водорода бензилмеркаптан вытесняется с поверх-

ности водородом, в связи с чем отравление бензилмеркаптаном носит временный характер. Понижение скорости реакции связано с затруднением, а затем и полным прекращением доступа растворенного водорода на поверхность катализатора. Увеличение количества бензилмеркаптана приводит к отравлению центров активации углеводородов. В реакции начинает принимать участие меньшее количество молекул углеводорода, с поверхности в ходе реакции снимается меньше водорода, и значение э. д. с. в ходе реакции резко возрастает.

Для непромотированного катализатора характерна экспоненциальная зависимость скорости реакции от количества введенного бензилмеркаптана. Действие первых порций его в этом случае направлено на отравление центров активации углеводорода и сопровождается резким увеличением значения э. д. с. в ходе реакции. С увеличением количества введенного бензилмеркаптана при постоянном значении э. д. с. в ходе реакции начинается

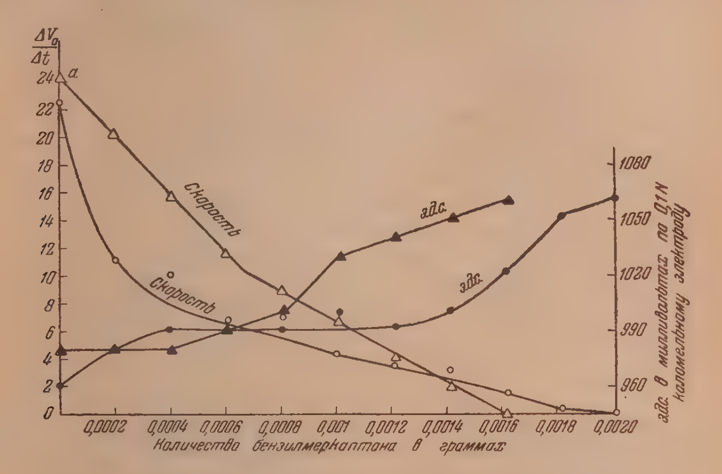


Рис. 5. Зависимость скорости гидрирования диметилацетиленилкарбинола на Ni и э. д. с. от количества введенного бензилмеркаптана. Ni из 2 г сплава; карбинола 0,344 г; растворитель 80 мл 0,1 N раствора NaOH; ○ — непромотированный Ni; △ — промотированный Ni

торможение доступа растворенного в катализаторе водорода. Для скелетного никелевого катализатора в протекании реакции основную роль играет поверхностно-адсорбированный водород.

Действие бензилмеркаптана проявляется аналогично в случае гидрирования малеиновокислого и фумаровокислого натрия. Сравнение характера влияния бензилмеркаптана на промотированный и непромотированный катализатор представлено на рис. 6 и 7.

Для промотированного катализатора отравление начинается с прекращения доступа растворенного водорода. Как только начинается отравление центров активации углеводородов с возрастанием значения э. д. с., теряется селективность катализатора: малеиновокислый и фумаровокислый натрий начинают гидрироваться с одинаковой скоростью. При отравлении же непромотированного катализатора полностью сохраняются все стадии отравления, описанные для случая гидрирования диметилацетиленилкарбинола. В связи с таким характером действия бензилмеркаптана можно высказать некоторые соображения об изменении энергии активации процесса в зависимости от количества вводимого бензилмеркаптана.

Для промотированного катализатора можно предположить, что скорость реакции определяется стадией активации молекул углеводородов, и до момента излома на кривой э. д. с. можно ожидать постоянного значения энер-

гии активации, соответствующего энергии активации гидрируемого вещества. С началом отравления центров активации углеводородов скорость реакции будет уже лимитироваться стадией активации водорода, и можно ожидать заметного изменения энергии активации. Для непромо-

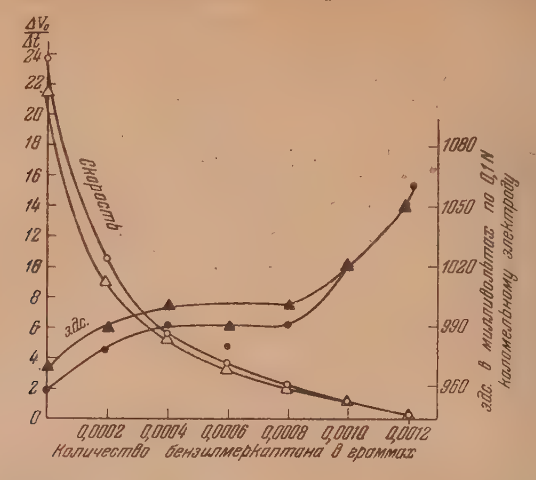


Рис. 6. Зависимость скорости гидрирования и э. д. с. гидрирования на непромотированном Ni от количества бензилмеркаптана для гидрирования малеиновокислого и фумаровокислого Na. Ni из 2 г сплава; малеиновокислого и фумаровокислого Na по 0,725 г; растворитель 80 мл 0,1 N раствора NaOH; ○ — малеиновокислый Na; △ — фумаровокислый Na

тированного катализатора можно ожидать, что изменение энергии активации будет происходить дважды, в моменты излома кривой э. д. с., соответствующих изменению лимитирующих стадий процесса (активации водорода и углеводорода).

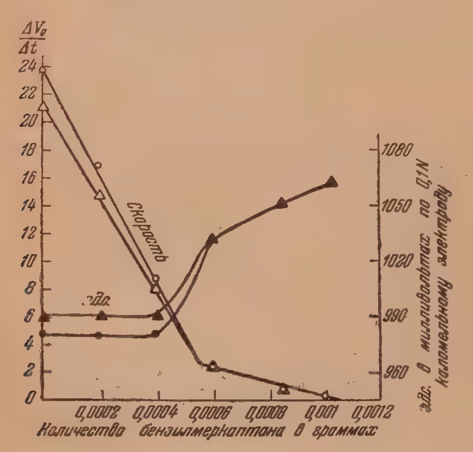


Рис. 7. Зависимость скорости гидрирования и э.д.с. гидрирования малеиновокислого и фумаровокислого Na на промотированном Ni (0,0025 г Pd) от количества введенного бензилмеркаптана. Ni из 2 г сплава; малеиновокислого и фумаровокислого Na по 0,725 г; растворитель 80 мл 0,1 N раствора NaOH; ○ — малеиновокислый Na; △ — фумаровокислый Na

В результате проведенного исследования можно высказать некоторые предположения о строении поверхности катализатора и о влиянии на нее различных добавок.

Исследованные катализаторы — скелетный никель, палладиевая и платиновая черни — имеют различную величину энергии связи водорода с поверхностью катализатора, о чем можно судить по смещению э. д. с. в ходе реакции. Наименьшая энергия связи водорода с поверхностью у палла-

диевой черни — смещение э. д. с. на 150 mV (от 1080 до 930 mV); несколько больше эта энергия у скелетного никеля — смещение э. д. с. на 120 mV (от 1080 до 960 mV). Наибольшее значение этой энергии у платиновой черни — смещение э. д. с. на 40 mV (от 1080 до 1040 mV). Введение добавок с включением их в кристаллическую решетку катализатора приводит к перестройке кристаллической решетки и к изменению энергии связи водорода с поверхностью катализатора, что может приводить к изменению лимитирующих стадий процесса. Изменения, вызываемые введением добавок, могут по-разному сказываться на различных реакциях в зависимости от энергетического состояния реагирующих связей и от лимитирующих стадий процесса.

ВЫВОДЫ

1. При помощи потенциометрического метода проведено исследование влияния платины, палладия и бензилмеркаптана на активность и значение э. д. с. в ходе реакции скелетного никелевого катализатора при гидрировании диметилацетиленилкарбинола, малеиновокислого и фумаровокислого натрия.

2. Исследованные катализаторы гидрогенизации можно характеризовать различной энергией связи водорода с поверхностью катализатора. Наименьшее значение этой энергии имеет палладиевая чернь, наибольшее — платиновая чернь. Скелетный никель по величине энергии связи водорода с поверхностью близок к палладиевой черни.

3. Добавление палладия к скелетному никелевому катализатору несколько увеличивает энергию связи водорода с поверхностью катализатора. Наряду с этим заметную роль в протекании реакции начинает играть растворенный водород.

4. Добавление платины к скелетному никелевому катализатору вызывает резкое увеличение энергии связи водорода с поверхностью и заметное понижение скорости реакции.

5. В зависимости от лимитирующей стадии процесса введение бензилмеркаптана вызывает отравление или активацию водорода или углеводорода.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата

Поступила
15.II.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Журн. физ. химии, **21**, 1143, 1947.
2. M. Delepine, A. Horeau, Bull. Soc. chim., (5), 4, 31, 1937.
3. E. Lieber, J. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **58**, 1417, 1936, **61**, 384, 1939 **63**, 1192, 1941.
4. Д. В. Сокольский, Н. И. Щеглов, Изв. АН КазССР, сер. хим., **48**, 76, 1948.
5. Д. В. Сокольский, А. В. Бухман. Изв. АН КазССР, сер. хим., **48**, 63, 1948. Д. В. Сокольский, Кинетика и катализ, **6**, 157, 1949.
6. Д. В. Сокольскив, Об активной форме водорода при гидрировании, Вестн. АН КазССР, **11**, 1951.
7. Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, Журн. физ. химии, **26**, 364, 1952.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, М. С. Борисова и В. Н. Краснопольская

Уменьшение активности катализатора в результате воздействия высокой температуры может быть вызвано двумя причинами: а) уменьшением размера доступной для реагентов поверхности и б) уменьшением удельной активности вследствие изменения природы активной поверхности катализатора.

Фрике и Вессинг [1] исследовали влияние температуры и длительности прокаливания на каталитическую активность γ-Al_2O_3 и ее смесей с окисью бериллия в отношении реакции разложения изопропилового спирта.

Были исследованы три образца, прокаленные в следующих условиях: I при 860° в течение 2 час., II при 600° в течение 6 час. и III при 600° в течение 5,5 час. Оказалось, что с увеличением продолжительности и температуры прокаливания активность уменьшается, а энергия активации значительно возрастает. На этом основании авторы сделали вывод, что вследствие увеличения размера кристаллов γ-Al_2O_3 с повышением температуры прокаливания доля мест с более низкой энергией активации уменьшается.

Исследуя влияние прокаливания при температурах 400, 500, 800 и 1200° на активность окиси алюминия, Т. В. Антипина и А. В. Фрост [2] показали, что активность вначале возрастает, для образцов, прокаленных при 500 и 800°, одинакова, а при 1200° резко снижается.

В обеих этих работах поверхность образцов не определялась, поэтому сделанный Фрике вывод о дезактивации поверхности нельзя считать обоснованным. Кроме того, точность определения активности в его работе вызывает сомнения.

После того как настоящая работа была закончена, появилась статья Брэй и Кригера [3] которые исследовали влияние температуры и условий прокаливания на величину поверхности и удельную активность окиси алюминия. Объектом исследования служил образец, полученный от фирмы Алорхо Эктивэйтед алюминэ. Авторы нашли, что в интервале температур 600—900° поверхность уменьшается пропорционально температуре прокаливания, между 900 и 1000° происходит резкое уменьшение величины поверхности вследствие образования корунда.

Удельная активность образца, прокаленного при 900°, ниже, чем у образца, прокаленного при 500°, примерно в 2 раза. Энергия активации не изменяется. Авторы делают вывод, что при увеличении размера кристаллитов γ-Al_2O_3 уменьшается число активных мест на единицу поверхности, природа же их не изменяется.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния термической обработки на изменение размера поверхности, характера пористости и удельной каталитической активности окиси алюминия различной структуры.

Катализаторы

Объектом исследования мы избрали три образца активной окиси алюминия различной структуры и происхождения.

Образцы 278 и 3531 были получены осаждением аммиаком из азотнокислого алюминия при температуре 20 и 80° соответственно. Образец 21б был получен из алюмината натрия осаждением азотной кислотой.

Характеристика пористой структуры исследованных образцов показана в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика пористой структуры исследованных образцов

№ образца	Насыпной вес г/см³	Истин. удельн. вес	Кажущ. удельн. вес	Объем пор см³/г			Доля макропор от общ объема %	Преобладающий радиус пор Å	Разм. поверхности м²/г
				общий	микро	макро			
278	0,80	3,32	1,42	0,4	0,44	нет	0	30	285
3531	0,46	3,32	0,89	0,82	0,44	0,38	46,5	—	280
21б	0,5	3,31	0,96	0,74	0,56	0,18	25	50	320

Приготовленные образцы были прокалены при температурах 450, 600, 800, 1000 и 1200°. Прокаливание велось в муфельной печи.

Определение размера поверхности, объема и распределения пор по радиусам производилось в установке с пружинными кварцевыми весами. Ввиду того что образцы, прокаленные при высоких температурах, обладают небольшой поверхностью, чувствительность весов была увеличена путем удлинения спиралей. Определение объема макропор и распределения их по радиусам производилось дилатометрическим методом путем вдавливания ртути под давлением [4].

Проведенное в лаборатории Г. С. Жданова рентгенографическое исследование образцов, подвергнутых термической обработке, показало, что образцы, прокаленные при 1200°, состоят из α-формы. Прокаленные при более низких температурах состоят из γ-Al_2O_3.

Влияние термической обработки на пористую структуру и размер поверхности активной окиси алюминия

Результаты измерения поверхности и объема пор показаны в табл. 2 и на рис. 1—3.

Как видно из таблицы и рисунков, повышение температуры прокаливания с 450 до 600° в пределах точности измерения не изменяет объем пор образцов. Значительное изменение пористой структуры происходит после прокаливания при 1000°, при этом степень изменения для различных образцов неодинакова. Наибольшие изменения претерпевает тонкопористый образец 278, а крупнопористый 21б изменяется незначительно.

Весьма интересно то, что уменьшение объема пор идет за счет исчезновения тонких капилляров. Количество крупных пор не уменьшается или даже возрастает.

На рис. 1, 2 и 3 показано распределение пор по радиусам для образцов, прокаленных при различных температурах. С повышением температуры от 450 до 600° преобладающий радиус капилляров у тонкопористого образца 278 возрастает от 30—35Å при 450° до 45Å при 600°. При дальнейшем увеличении температуры прокаливания до 800° кривая распределения теряет максимум, дифференциальный объем тонких пор значительно уменьшается.

Кривая распределения объемов пор по радиусам для пробы, прокаленной при 1000°, показывает отсутствие капилляров с радиусами, меньшими 60Å.

Структура, образуемая крупнопористым образцом 21б, оказывается более устойчивой к температурным воздействиям: размер преобладающего радиуса капилляров не изменяется, однако доля капилляров, обладающих радиусом, меньшим чем преобладающий, с повышением температуры прокаливания уменьшается.

Таблица 2

Влияние прокаливания на физические свойства образцов

Температура прокаливания С°	Продолж. в час	Насыпной вес г/см³	Размер поверхности м²/г	Удельный вес		Объем пор см³/г			Преобл. радиус капилляров Å
				истинный	кажущийся	общий	микро	макро	
Образец 278									
450	9	0,80	285	3,32	1,42	0,4	0,44	нет	30
600	9	0,77	240	3,42	1,42	0,42	0,46	»	45
800	9	0,86	165	3,50	1,54	0,36	0,26	0,1	—
1000	9	0,91	40	3,60	1,73	0,253	0,05	0,2	—
1200	9	1,22	5	4,08	2,16	0,214	0,03	0,2	—
Образец 3531									
450	9	0,464	280	3,32	0,89	0,82	0,44	0,38	—
600	9	0,474	255	3,42	0,89	0,825	0,40	0,42	—
800	9	0,51	180	3,50	0,895	0,83	0,28	0,55	—
1000	9	0,562	90	3,60	1,05	0,68	0,132	0,55	—
1200	9	0,79	10	4,08	1,39	0,475	0,03	0,45	—
Образец 21б									
450	9	0,5	330	3,31	0,96	0,74	0,56	0,18	50
600	9	0,5	300	3,43	0,97	0,74	0,54	0,20	50
600	24	0,5	300	—	—	0,74	0,54	0,20	50
800	9	0,57	180	3,50	1,03	0,686	0,48	0,20	50
1000	9	0,59	135	3,50	1,04	0,676	—	—	—
1200	9	0,86	5,0	4,05	1,54	0,4	0,02	0,02	0,38

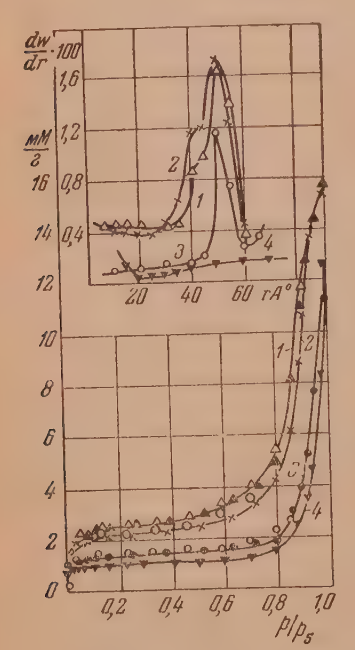


Рис. 1. Влияние температуры прокаливания на пористую структуру образца 21б. 1—450°, 2—600°, 3—800°, 4—1000°

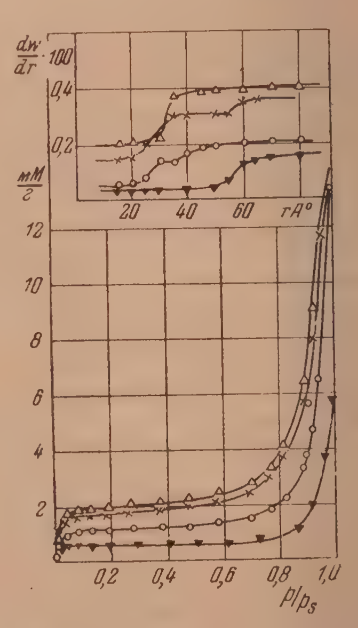


Рис. 2. Влияние температуры прокаливания на пористую структуру образца 3531. △—450°, ×—600°, ○—800°, ▼—1000°

После прокаливания при 1200° у всех образцов тонкие поры исчезают, объем крупных пор, напротив, возрастает. Соответственно этому уменьшение величины поверхности происходит значительно резче, чем объема пор: в то время как при повышении температуры прокаливания до 1200° поверхность уменьшается в 60 раз, объем пор уменьшается только в 2 раза. По этой же причине наименее устойчивым является тонкопористый образец 278, у которого в интервале температур 800—1000° поверхность уменьшается в 4 раза и в 7 раз по сравнению с исходной, в то время как у крупнопористого образца 21б изменения структуры гораздо меньше.

Процесс перестройки с исчезновением более тонких и образованием более крупных капилляров наглядно виден на кривых распределения объемов пор по радиусам, охватывающих широкий интервал размера пор.

Как видно из рис. 4, по мере повышения температуры прокаливания кривые распределения смещаются в область более крупных пор. Образец, прокаленный при 1200°, отличается хорошо выраженным максимумом в области 600—900 Å.

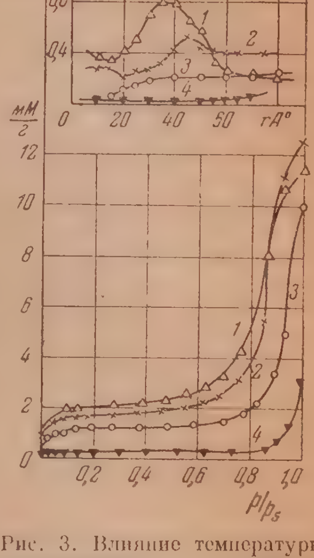


Рис. 3. Влияние температуры прокаливания на пористую структуру образца 278. *1* — 450°, *2* — 600°, *3* — 800°, *4* — 1000°

Влияние термической обработки на каталитическую активность окиси алюминия

Для характеристики каталитической активности мы выбрали реакцию дегидратации абсолютного этилового спирта. Исследование производилось в проточной установке с автоматической дозировкой паров. Скорость реакции характеризовалась константой скорости, вычисляемой по уравнению:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1 - x},$$

k — константа скорости, τ — время соприкосновения в секундах, x — степень превращения. Результаты измерений показаны в табл. 3.

Таблица 3

Влияние температуры прокаливания на каталитическую активность при 420°. Размер зерна 1,0—1,5 мм

№ образцов	Температура прокаливания °C				
	450	600	800	1000	1200
21б	54,0	43,6	35,1	34,5	0,44
3531	43,6	38,5	30,0	21,7	0,36
278	37,0	39,3	29,5	11,5	0,71

Таблица показывает, что каталитическая активность образцов, прокаленных при температурах 450—600°, в пределах точности определения одинакова. Значительное уменьшение наблюдается лишь после прокаливания

при 800°. Прокаливание при 1000° сильно снижает каталитическую активность. Наиболее сильное снижение активности претерпевает тонкопористый образец 278, а наименьшее крупнопористый 21б.

При прокаливании при 1200° константа скорости уменьшается в 50—100 раз. Особенно существенно, что в этом случае изменяется не только скорость, но и направление процесса, так как состав газа резко изменяется.

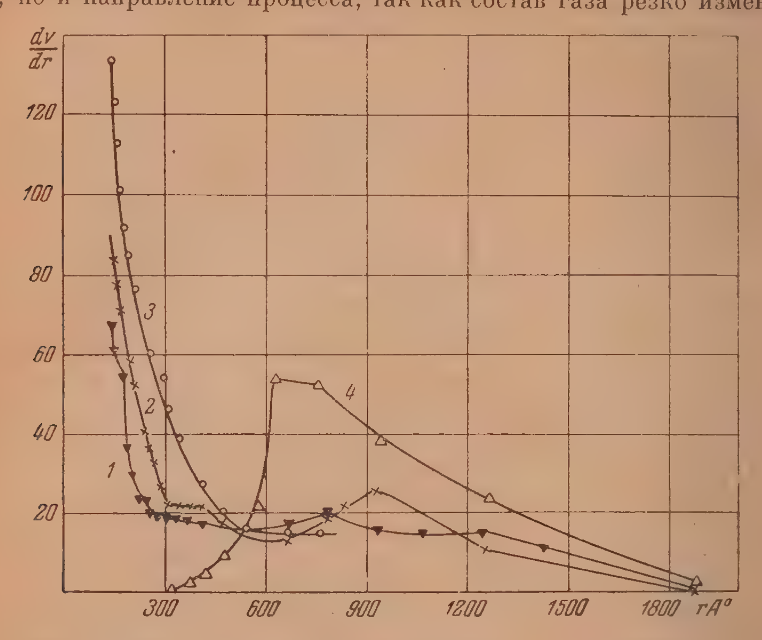


Рис. 4. Влияние температуры прокаливания на распределение объема пор по радиусам. *1* — 600°, *2* — 800°, *3* — 1000°, *4* — 1200°

В самом деле, при распаде этанола на образцах окиси алюминия, прокаленных при 1000° и ниже, образующийся газ состоит только из этилена, а на образцах, прокаленных при 1200°,— главным образом из водорода.

Таблица 4

Влияние температуры прокаливания образцов на состав продуктов реакции при 420°

№ образца	Температура прокаливания °С	Состав газа %		
		CO_2	C_2H_4	H_2
3531	1200	0,3	8,3	91,2
278	1200	0,5	9,65	90,5
21б	1200	0,4	12,7	87,2

Таким образом, после прокаливания при 1200° окись алюминия из высокоактивного дегидратирующего катализатора превращается в малоактивный дегидрирующий. Как уже было указано, снижение каталитической активности может быть вызвано двумя причинами: а) уменьшением размера поверхности вследствие рекристаллизации и б) дезактивацией поверхности, т. е. уменьшением активности единицы поверхности.

Для выяснения вопроса о том, какая из этих причин сказывается в данном случае, следует рассмотреть влияние термической обработки на удель-

ную активность поверхности, т. е. активность, отнесенную к единице поверхности.

Влияние температуры прокаливания на удельную активность испытуемых образцов показано в табл. 5. Для образцов, прокаленных при 1200°, принимали во внимание величину константы скорости реакции дегидратации, которая составляла в среднем 0,1 общей скорости.

Таблица 5

Влияние термической обработки на удельную активность при 420°. Размер зерен 1—1,5 мм

№ образца		Температура прокаливания °С				
		450	600	800	1000	1200
216	Поверхность м²/мл . . .	170	155	100	80	4
	Уд. активность $k \cdot 10^2$ . .	31,8	28,1	35,1	43,0	1,1
3531	Поверхность м²/мл . . .	130	120	90	50	8
	Уд. активность $k \cdot 10^2$ . .	33,5	32,0	33,3	43,0	0,45
278	Поверхность м²/мл . . .	230	185	140	35	5
	Уд. активность $k \cdot 10^2$ . .	16,1	21,2	21,0	33,0	1,42

Рассмотрение таблицы показывает, что удельная активность образцов не только не снижается с ростом температуры прокаливания до 1000°, но даже возрастает в 1,5—2 раза. Такой несколько неожиданный результат, повидимому, следует объяснить тем, что при высокотемпературной обработке исчезают очень тонкие поры, которые в условиях быстро протекающей при 420° реакции не используются. Аналогичным образом объясняется пониженное значение удельной активности образца 278.

Прямым доказательством наличия диффузионного торможения является влияние размера частиц катализатора на его активность.

Таблица 6

Влияние величины зерен катализатора на активность

№ образца	Температура прокаливания °С	Размер зерен в мм			Удельная активность для зерен 0,25—0,5 $k \cdot 10^2$
		1,0—1,5	0,25—0,5	0,1—0,15	
216	450	54,0	150,0	—	88
	1000	34,5	51,5	82,0	64
3531	450	43,6	88,0	95,0	68
	1000	21,7	30,8	—	62

Как видно из таблицы, активность образцов, прокаленных при 450°, по мере измельчения, сильно возрастает. Измельчение образцов, прокаленных при 1000°, не оказывает столь большого влияния.

В последнем столбце табл. 6 показаны величины удельной активности при измельчении 0,25—0,5. Рассмотрение этих данных показывает,

что при увеличении температуры прокаливания до 1000° уменьшение удельной активности не имеет места.

Иначе обстоит дело с образцами, прокаленными при 1200° и состоящими из α-формы. Как было показано в табл. 5, в этом случае имеет место значительное уменьшение удельной активности.

Уменьшение активности после прокаливания при 1200° может обуславливаться увеличением концентрации примесей на поверхности вследствие значительного уменьшения ее размера. Для проверки этого предположения образец 21б, прокаленный при 1200°, был тщательно промыт слабой азотной кислотой. Результаты испытания активности показаны в табл. 7.

Таблица 7

Условия промывки	Активность при температуре °С 420	Состав газа %	
		Этилен	Водород
Без промывки	0,44	10	90
Двухкратная промывка	0,32	45	55

Таблица показывает, что несмотря на значительное изменение состава продуктов распада спирта, происшедшее в результате промывки, в газе все же содержится значительное количество водорода. Удельная активность образца, прокаленного при 1200° в отношении процесса дегидратации, даже после столь тщательной отмывки, при 420° составляет $\frac{0{,}34 \cdot 0{,}45}{4} \approx 0{,}04$, т. е. в 20 раз меньше активности, присущей γ-Al_2O_3.

Выводы

Проведенное исследование показало, что

1. Прокаливание при температуре 600° в течение 24 час. не изменяет размера поверхности и пористую структуру образцов по сравнению с прокаленными при 450°.

При более высоких температурах прокаливания наблюдается заметное уменьшение поверхности, прогрессирующее с ростом температуры прокаливания. Уменьшение поверхности сопровождается изменением пористой структуры, состоящем в постепенном исчезновении тонких пор и увеличении не только относительного, но и абсолютного числа крупных пор.

Уменьшение размера поверхности с повышением температуры прокаливания происходит значительно резче, чем уменьшение объема пор, а именно: в то время как при прокаливании при 1200° объем пор уменьшается менее чем в 2 раза, величина поверхности уменьшается в 60 раз.

Образцы различной исходной пористой структуры обладают разной устойчивостью к высоким температурам. Если у наиболее тонкопористого образца 278 после прокаливания при 1000° величина поверхности уменьшается в 7 раз, то у крупнопористого 21б только в 2,5 раза.

2. Каталитическая активность образцов, прокаленных при температурах до 600°, не зависит от температуры прокаливания. При дальнейшем повышении температуры прокаливания каталитическая активность снижается.

3. Несмотря на то что общая каталитическая активность в результате прокаливания снижается, удельная активность при прокаливании ниже 1200° несколько возрастает. В результате исследования влияния размера зерен катализатора на его активность показано, что это различие обусловлено влиянием внутренней диффузии.

Наблюдаемое увеличение активности образца, прокаленного при 1000°, обуславливается тем, что в случае образцов, прокаленных при более низких температурах, часть поверхности, образуемая очень тонкими порами, не используется, вследствие чего удельная активность низкотемпературных образцов ниже истинной.

Полученные результаты показывают, что удельная активность γ-модификации окиси алюминия не зависит от температуры прокаливания и величины кристаллов окиси алюминия. Только превращение в α-модификацию изменяет природу поверхности.

Авторы выражают благодарность Г. С. Жданову, З. П. Размановой и Е. И. Казанцевой за проведение рентгенографических исследований.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
17.II.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Fricke и G. Wessing, Zt. Elektroch., 49, 274, 1943.
2. Т. В. Антипина и А. В. Фрост, ДАН, 53, 45, 1946.
3. W. Brey a. R. Krieger, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 3637, 1949.
4. Ritter u. Drake, Ind. Eng., Chem. 17, 787, 1945.

К ТЕОРИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

М. И. Темкин и А. В. Хорошин

Термоэлектрические явления в металлических проводниках хорошо известны. Металлические термопары широко используются для измерения температуры. Наряду с термопарами, составленными из металлов-проводников первого рода, изучались термопары, составленные из проводников первого рода и проводника второго рода, — раствора электролита.

Такую термопару можно получить, например, следующим образом. Возьмем два серебряных электрода, погруженных в раствор $AgNO_3$, определенной концентрации и будем один из электродов вместе с окружающим раствором поддерживать при одной температуре, а другой электрод, также вместе с раствором, — при другой температуре, причем растворы, имеющие разную температуру, непосредственно соединены друг с другом. Эту цепь можно схематически представить следующим образом:

$$\underbrace{Ag \mid AgNO_3\,(xN)}_{T} \mid \underbrace{AgNO_3\,(xN) \mid Ag}_{T'}. \tag{1}$$

Между электродами обнаруживается разность потенциалов, в первом приближении пропорциональная разности температур и зависящая от природы электродов и состава раствора. Цепи, подобные описанной, мы будем называть гальваническими термопарами. Они привлекали внимание исследователей, так как предполагалось, что изучение их позволяет определить температурный коэффициент электродного потенциала φ, т. е. величину $\frac{d\varphi}{dT}$. На первый взгляд кажется, что электродвижущая сила цепи (1), отнесенная к разности температур в 1°, непосредственно даст температурный коэффициент потенциала серебряного электрода. В ошибочности такого заключения легко убедиться, если сравнить эту цепь со следующей:

$$\underbrace{Ag \mid AgF\,(xN)}_{T} \mid \underbrace{AgF\,(xN) \mid Ag}_{T'} \tag{2}$$

Пусть растворы достаточно разбавлены, чтобы можно было принять активность иона Ag^+ равной его концентрации x, которая одинакова в обоих случаях. Если электродвижущая сила цепей (1) и (2) определяется исключительно температурным коэффициентом электродного потенциала, она должна быть одинакова в обоих случаях. В действительности она оказывается различной, т. е. зависит от природы аниона. Измерения такого рода были осуществлены еще в 1897 г. Ричардсом с целью определения температурного коэффициента каломельного электрода [1]. Он измерял электродвижущую силу цепей вида:

$$\underbrace{Hg,\ Hg_2Cl_2 \mid X\,Cl\,(aq)}_{T} \mid \underbrace{X\,Cl\,(aq) \mid Hg_2Cl_2,\ Hg}_{T'}, \tag{3}$$

где X — тот или иной катион, и нашел, что электродвижущая сила зависит от природы катиона. Этот результат обусловлен тем, что в месте соприкосновения растворов различной температуры возникает разность потенциалов, прибавляющаяся к разности электродных потенциалов и зависящая от природы ионов, находящихся в растворе. Представление о существовании такой разности потенциалов, которую можно назвать термодиффузионным потенциалом, было высказано Нернстом [2] еще до работы Ричардса. Нернст также указал, что в разбавленных растворах термодиффузионный потенциал не должен зависеть от концентрации и подтвердил это положение экспериментально. Термодиффузионный потенциал в известной мере аналогичен диффузионному потенциалу, однако, в то время как диффузионный потенциал в разбавленных растворах может быть вычислен без детального анализа механизма движения ионов и их взаимодействия с окружающими молекулами

растворителя, на основе лишь непосредственно получаемых из опыта величин (подвижностей ионов), термодиффузионный потенциал таким путем вычислен быть не может. Поэтому его правильнее было бы сравнить со скачком потенциала на границе растворов электролита в различных растворителях.

Отметим, что в случае металлических термопар мы сталкиваемся с аналогичной ситуацией. Было бы ошибкой думать, что электродвижущая сила такой термопары полностью обусловлена температурной зависимостью скачка потенциала на границе металлов, т. е. что она создается только различием в скачке потенциала в горячем и холодном спае. В каждом из двух металлов, составляющих термопару, вследствие наличия градиента температуры происходит термодиффузия электронов, приводящая к возникновению разности потенциалов. Эти разности потенциалов, возникающие в металлах, прибавляются к скачкам потенциалов на границах металлов и в результате создается наблюдаемая электродвижущая сила.

Строго говоря, в случае гальванической термопары разность потенциалов, возникающая в металле благодаря термодиффузии электронов, также является одним из слагаемых электродвижущей силы. Это слагаемое, однако, мало по сравнению с термодиффузионным потенциалом, создаваемым термодиффузией ионов в растворе.

Гальваническая термопара отличается от металлической тем, что ее электродвижущая сила меняется со временем. Рассмотрим цепь (1). В ней имеет место градиент температуры в растворе $AgNO_3$. Поэтому, если вначале концентрация $AgNO_3$ у холодного и у горячего электрода была одинакова, должно происходить постепенное изменение концентрации благодаря явлению термодиффузии, которое в жидких растворах чаще называют эффектом Людвига — Соре [3, 4]. Если исключено возмущающее действие конвекции, то по истечении достаточного времени установится стационарное состояние — так называемое равновесие Соре — и соответственно некоторое стационарное значение термоэлектродвижущей силы, отличное от начальной (которое отвечало равенству концентраций у электродов). Теория стационарных термоэлектродвижущих сил, изложенная в этой статье, показывает, что они обладают интересными особенностями. Так, например, в отличие от начальной термоэлектродвижущей силы стационарная термоэлектродвижущая сила цепей типа (1) не зависит от природы аниона. В то же время она также не равняется температурному коэффициенту электродного потенциала. Фактически прямое измерение стационарных термоэлектродвижущих сил весьма затруднительно вследствие медленности установления равновесия Соре и возмущающего действия конвекции. Они могут быть вычислены из значений начальных термоэлектродвижущих сил и коэффициентов Соре (констант термодиффузионного равновесия).

Задача определения температурного коэффициента отдельного электродного потенциала эквивалентна задаче определения энтропии отдельного иона. Как известно, из измерений может быть получена лишь сумма энтропий ионов, образующих электронейтральную комбинацию. Так, например, может быть найдена сумма энтропий ионов Na^+ и Cl^-, но не энтропия каждого иона порознь. Истменом [5] было введено понятие об энтропии переноса S^*, а также о теплоте переноса Q^*. Эти величины связаны уравнением

$$S^* = \frac{Q^*}{T}. \tag{4}$$

Теплота переноса определяется следующим образом: пусть растворенное вещество (молекулы или ионы) движется из одной части раствора в другую. Тогда в области раствора, откуда вещество уходит, поглощается тепло в количестве Q^* на 1 моль вещества, а в области раствора, в которую вещество приходит, выделяется равное количество тепла. Коэффициент Соре непосредственно выражается через S^* (или Q^*).

Для ионов измерения позволяют определить лишь сумму S^* (или Q^*) для электронейтральной комбинации, подобно тому, как это имеет место для энтропий ионов, а также для многих других свойств растворенных ионов.

Излагаемая ниже теория стационарных термоэлектродвижущих сил показывает, что, хотя энтропия отдельного иона S_i и его энтропия пере-

носа S_i^*, взятые порознь, не могут быть определены из опытных данных, сумма этих величин

$$\bar{\bar{S}}_i = S_i + S_i^*, \tag{5}$$

которую мы будем называть энтропией движущегося иона, может быть определена экспериментально. Она непосредственно связана с величиной стационарной термоэлектродвижущей силы. Таким образом выясняется возможность определения нового свойства отдельных ионов в растворе. Здесь можно провести параллель с подвижностями ионов. Как известно, измерения электропроводности позволяют найти лишь сумму подвижностей для электронейтральной комбинации ионов; однако, используя также измерения чисел переноса (или другими методами), можно найти подвижность отдельных ионов.

Стационарные термоэлектродвижущие силы

Рассмотрим наиболее общий случай смеси электролитов, содержащей ионы любой валентности, и не будем предполагать, что раствор является идеальным. При равновесии электрода с раствором должно выполняться уравнение

$$(\mu_i)_s - (\mu_i)_{el} = z_i F \varphi_{eq}, \tag{6}$$

здесь $(\mu_i)_s$ и $(\mu_i)_{el}$ — химические потенциалы иона в растворе и в электроде, z_i — валентность иона (z_i берется со знаком плюс для катионов и со знаком минус для анионов), F — число Фарадея, φ_{eq} — равновесный скачок потенциала на границе электрод — раствор.

Дифференцируя по температуре T при постоянном составе раствора, получаем

$$-\Delta S = z_i F \frac{\partial \varphi_{eq}}{\partial T}. \tag{7}$$

ΔS есть изменение энтропии при переходе иона из электрода в раствор.

Обозначим через l количество тепла, выделяющееся при обратимом проведении электродного процесса на 1 фарадей пропущенного электричества при направлении тока от электрода к раствору. Так как $\Delta S = -\frac{z_i l}{T}$, мы получаем, что

$$l = FT \frac{\partial \varphi_{eq}}{\partial T}. \tag{8}$$

Чтобы получить электролитическую теплоту Пельтье π, нужно, в дополнение к l, учесть теплоты переноса ионов в растворе и электронов в металле. Поэтому

$$\pi = FT \frac{\partial \varphi_{eq}}{\partial T} - \sum \frac{t_i}{z_i} Q_i^* - Q_{e^-}^*. \tag{9}$$

Здесь t_i — число переноса иона, Q_i^* — его теплота переноса, $Q_{e^-}^*$ — теплота переноса электрона в металле. π рассчитывается на 1 фарадей электричества. Уравнение (9) было дано Ланге и К. П. Мищенко [6].

От величины π можно перейти к начальной термоэлектродвижущей силе ε_{in} при помощи первого уравнения Томсона

$$\pi = FT\varepsilon_{in}, \tag{10}$$

применимость которого к гальваническим термопарам была обоснована Ланге и Гессе [7].

Мы получаем

$$\varepsilon_{in} = \frac{\partial \varphi_{eq}}{\partial T} - \frac{1}{FT} \sum \frac{t_i Q_i^*}{z_i} - \frac{1}{FT} Q_e^*. \tag{11}$$

Вычислим теперь термоэлектродвижущую силу ε_s, отвечающую стационарному состоянию, т. е. равновесию Соре.

Для случая равновесия Соре растворенного вещества A-неэлектролита Истмен [5] получил уравнение

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial N_A}\right)_{p,\,T} dN_A = -\frac{Q_A^* dT}{T}. \tag{12}$$

Здесь N_A — молярная доля A.

Это уравнение устанавливает соотношение между эффектом Соре и теплотой переноса. Так как

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A,$$

где a_A — активность компонента A и величина μ_A° зависит только от p и T, уравнение (12) эквивалентно следующему

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial N_A}\right)_{p,\,T} dN_A = -\frac{Q_A^*}{RT^2} dT. \tag{13}$$

Это уравнение может быть записано в более простой форме:

$$d \ln a_A = -\frac{Q_A^*}{RT^2} dT. \tag{14}$$

Такая запись подразумевает, что левая часть уравнения (14) выражает изотермическое изменение логарифма активности компонента A, обусловленное изменением состава раствора такой же величины, как изменение состава, создаваемое разницей температур.

Уравнение (14) справедливо и для иона, если потенциал во всех точках раствора одинаков. Однако при термодиффузии электролита в растворе возникают разности потенциалов. Равновесие между областями раствора, в которых электрический потенциал отличается на величину $d\varphi$, а температура одинакова, определяется условием равенства нулю суммарной работы переноса иона, складывающейся из электрической и химической части

$$RT d \ln a_i - z_i F d\varphi = 0. \tag{15}$$

Таким образом,

$$d \ln a_i = -\frac{z_i F}{RT} d\varphi. \tag{16}$$

Отсюда для иона в растворе при установившемся равновесии Соре

$$d \ln a_i = -\frac{Q_i^*}{RT^2} dT - \frac{z_i F}{RT} d\varphi_s, \tag{17}$$

где $d\varphi_s$ — разность потенциалов в растворе между областями с температурой $T + dT$ и T, отвечающая стационарному состоянию.

Для электролита, состоящего из ν_+ ионов с положительной валентностью z_+ и ν_- ионов с отрицательной валентностью z_-, мы получаем из (17), учитывая, что $\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0$,

$$d \ln a_\pm = -\frac{\nu_+ Q_+^* + \nu_- Q_-^*}{(\nu_+ + \nu_-) RT^2} dT, \tag{18}$$

где $a_\pm$ — средняя активность ионов $a_\pm = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$.

Разница в составе раствора у электродов создает электродвижущую силу, которая определяется уравнением для концентрационной цепи с переносом [8]

$$dE_t = \frac{RT}{z_1 F} d \ln a_1 - \frac{RT}{F} \sum \frac{t_i d \ln a_i}{z_i}. \tag{19}$$

В этом уравнении индекс 1 относится к иону, по отношению к которому электрод обратим.

Комбинируя уравнения (19) и (17) и учитывая, что $\sum_i t_i = 1$, получаем

$$\frac{dE_t}{dT} = -\frac{1}{z_1 FT} Q_1^* + \frac{1}{FT} \sum \frac{t_i Q_i^*}{z_i}.$$

Эта величина $\frac{dE_t}{dT}$ должна быть прибавлена к ε_{in} по уравнению (11), чтобы получить ε_s. Таким образом

$$\varepsilon_s = \frac{\partial \varphi_{eq}}{\partial T} - \frac{1}{z_1 FT} Q_1^* - \frac{1}{FT} Q_{e^-}^*. \tag{20}$$

Мы получили общее уравнение для стационарной термоэлектродвижущей силы. Это уравнение замечательно тем, что оно содержит лишь теплоту переноса потенциал-определяющего иона, но не теплоты переноса других, содержащихся в растворе ионов.

Если раствор настолько разбавлен, что его можно считать идеальным, то

$$\varphi_{eq} = \varphi_{eq}^\circ + \frac{RT}{z_1 F} \ln m_1, \tag{21}$$

где m_1 — молярность иона, определяющего потенциал, и

$$\frac{d\varphi_{eq}}{dT} = \frac{d\varphi_{eq}^0}{dT} + \frac{R}{z_1 F} \ln m_1. \tag{22}$$

Кроме того, в идеальном разбавленном растворе теплота переноса каждого иона не зависит от концентрации раствора и от природы других ионов в растворе, так что на основании уравнения (20)

$$\varepsilon_s = \varepsilon_s^0 + \frac{R}{z_1 F} \ln m_1; \tag{23}$$

величина ε_s^0 в этом уравнении не зависит от состава раствора и является величиной, характерной для данного электрода.

Начальная термоэлектродвижущая сила ε_{in} в разбавленном растворе электролита, согласно уравнению (11), в отличие от ε_s, зависит не только от концентрации потенциал-определяющих ионов, но также от природы ионов, нейтрализующих их заряд. ε_s, в противоположность ε_{in}, не изменяется при добавлении к раствору какого-либо постороннего электролита, пока раствор остается разбавленным.

Эти интересные особенности ε_s ранее, насколько известно авторам, не отмечались. Очевидно, что измерение ε_s может быть осуществлено лишь при условии устранения конвекционных потоков. До настоящего времени производились лишь измерения ε_{in}. Из этих величин могут быть вычислены ε_s, если известна величина эффекта Соре для соответствующего электролита.

Энтропии движущихся ионов и электронов

Задачу определения температурных коэффициентов отдельных электродных потенциалов обычно считают эквивалентной задаче определения энтропий отдельных ионов. Действительно, на основании электронной теории металлов можно без большой ошибки считать энтропию электронов в металле равной нулю, так что изменение энтропии при электродном процессе, связанное с $\frac{d\varphi_{eq}}{dT}$ уравнением (7), содержит лишь одну неизвестную величину — энтропию иона. Энтропии отдельных ионов, как известно, не могут быть определены термодинамическим путем из результатов измерений равновесий, температурных коэффициентов электродвижущих сил и т. п.; могут быть определены только суммы энтропий для электронейтральной комбинации ионов.

Из результатов измерений термоэлектродвижущих сил гальванических термопар, электролитических теплот Пельтье и коэффициентов Соре для электролитов невозможно определить величины $\frac{d\overset{\circ}{\varphi}_{eq}}{dT}$ без введения дополнительных гипотез. В то же время мы нашли, что из измерений указанного рода может быть определена величина ε_s, для которой из уравнений (7) и (20) получаем

$$\varepsilon_s = -\frac{1}{z_1 F}\left(\Delta S + \frac{Q_1^*}{T} + \frac{z_1 Q_{e^-}^*}{T}\right). \tag{24}$$

Истмен [5] назвал величину

$$S^* = \frac{Q^*}{T}$$

энтропией переноса.

Назовем величину

$$\bar{S} = S + S^* = S + \frac{Q^*}{T} \tag{25}$$

(где S — парциальная молярная энтропия растворенного вещества) энтропией движущихся частиц. Тогда из уравнения (24) получаем

$$\Delta\bar{S} = -zF\varepsilon_s; \tag{26}$$

здесь величина $\Delta\bar{S}$ отличается от изменения энтропии при электродном процессе ΔS тем, что энтропии иона и электрона заменены энтропиями движущегося иона и движущегося электрона. Сравнивая уравнения (26) и (7), мы видим, что $\Delta\bar{S}$ выражается через ε_s так же, как ΔS через $\frac{\partial\varphi_{eq}}{\partial T}$. Таким образом, в отличие от ΔS, $\Delta\bar{S}$ доступна измерению. Поэтому для иона может быть экспериментально определена величина

$$\bar{S}_i + z_i\bar{S}_{e^-}.$$

Энтропия движущихся электронов в металле $\bar{\bar{S}}_{e^-}$, в свою очередь, может быть получена из опытных данных. На границе металлов A и B, при токе, идущем от A к B, происходит процесс

$$e^- \text{ (в } B) = e^- \text{ (в } A).$$

Электродвижущая сила металлической термопары ε является стационарной, поэтому уравнение (26) дает

$$\varepsilon = -\frac{1}{F}\left[\bar{\bar{S}}_{e^-(A)} - \bar{\bar{S}}_{e^-(B)}\right]. \quad (27)$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением Томсона

$$\pi = FT\varepsilon, \quad (28)$$

находим соотношение между теплотой Пельтье и энтропиями движущихся электронов

$$\frac{\pi}{T} = -\bar{\bar{S}}_{e^-(A)} + \bar{\bar{S}}_{e^-(B)}. \quad (29)$$

На основании третьего закона термодинамики при $T \to 0$, $\varepsilon = 0$ [9]. Поэтому, интегрируя уравнение Томсона

$$F\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} \quad (30)$$

(σ_A и σ_B — коэффициенты Томсона металлов A и B), находим, что

$$F\varepsilon = \int_0^T \frac{\sigma_A\, dT}{T} - \int_0^T \frac{\sigma_B\, dT}{T}. \quad (31)$$

Уравнение (31) и (27) дают

$$\bar{\bar{S}}_{e^-(A)} - \bar{\bar{S}}_{e^-(B)} = -\left(\int_0^T \frac{\sigma_A\, dT}{T} - \int_0^T \frac{\sigma_B\, dT}{T}\right). \quad (32)$$

Так как $\bar{\bar{S}}_{e^-(A)}$ и σ_A зависят только от свойств металла A, а $\bar{\bar{S}}_{e^-(B)}$ и σ_B — только от свойств металла B, слагаемые в правой и левой части равенства (32) должны быть порознь равны друг другу, и мы приходим к следующему выражению для энтропии движущегося электрона в металле:

$$\bar{\bar{S}}_e = -\int_0^T \frac{\sigma\, dT}{T}. \quad (33)$$

Сравнивая это уравнение с обычным уравнением для вычисления энтропии на основании третьего закона термодинамики, мы видим, что коэффициент Томсона σ играет роль теплоемкости движущихся электронов с обратным знаком. Это вполне согласуется со смыслом величины σ, являющейся мерой количества тепла, переносимого электронами в металле при переходе их из более нагретого в более холодный участок, при про-

хождении электрического тока; знак минус (—) обусловлен тем, что направление движения электронов противоположно направлению тока *.

Приведем результаты расчета $\overline{\overline{S}}_{e^-}$ — по уравнению (33) для платины и меди. Для этих металлов определены значения σ в интервале температур 20—300° K [10]. Экстраполяция к $T = 0$ была проведена в предположении, что при $T < 20°$ K, $\frac{\sigma}{T}$ является постоянной величиной. Это предположение произвольно и вносит довольно значительную неопределенность в результат. Численное интегрирование дает

$$\text{Pt};\quad \int_0^{300} \frac{\sigma}{T}\, dT = -4{,}54\, \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}},$$

$$\text{Cu};\quad \int_0^{300} \frac{\sigma}{T}\, dT = 1{,}95\, \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}.$$

При $T \geqslant 220°$ K, $\frac{\sigma}{T}$ для платины принимает постоянное значение, равное $-0{,}044\, \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}$, также для меди при $T \geqslant 240°$ K, $\frac{\sigma}{T} = 0{,}005\, \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}$, поэтому

$$\int_0^{T} \frac{\sigma_{\text{Pt}}}{T}\, dT = -\overline{\overline{S}}_{e^-(\text{Pt})} = [-4{,}54 - 0{,}044\,(T - 300)]\, \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}};\quad T \geqslant 220°\ \text{K}$$

$$\int_0^{T} \frac{\sigma_{\text{Cu}}}{T}\, dT = -\overline{\overline{S}}_{e^-(\text{Cu})} = [1{,}95 + 0{,}005\,(T - 300)]\, \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}};\quad T \geqslant 240°\ \text{K}.$$

Отсюда получаем для термопары Cu | Pt

$$\varepsilon = [6{,}49 + 0{,}049\,(T - 300)]\, \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}};\quad T \geqslant 240°\ \text{K}.$$

Для $T = 273 + 21$ это уравнение дает $\varepsilon = 6{,}2\, \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}$. Опытная величина для 20—22° C равна $6{,}3\, \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}$ [10], т. е. близка к вычисленной, чем подтверждается приложимость третьего закона термодинамики к металлическим термопарам.

Переходя от единиц $\frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}$ к $\frac{\text{кал.}}{\text{град.}}$, получаем из вышеприведенных уравнений энтропию движущихся электронов при 298° K.

$$\text{Pt};\quad \overline{\overline{S}}_{e^-} = 0{,}104\, \frac{\text{кал.}}{\text{град.}}$$

$$\text{Cu};\quad \overline{\overline{S}}_{e^-} = -0{,}045\, \frac{\text{кал.}}{\text{град.}}$$

Величины $\overline{\overline{S}}_{e^-}$ — для других металлов могут быть легко получены из значений ε или π для этих металлов в паре с платиной (в справочниках

---

* Часто указывалось, что $-\sigma$ имеет смысл теплоемкости электронов в металле. При этом отмечалась трудность, состоящая в том, что при такой интерпретации σ теплоемкость электронов в большинстве случаев оказывается отрицательной. В действительности $-\sigma$ отвечает теплоемкости движущихся электронов, которая может быть и отрицательной величиной.

обычно приводятся значения ε именно для термопар Me|Pt). Так, например, для термопары Bi|Pt в интервале 0—100° C, $\varepsilon \simeq 70 \frac{\mu V}{град.}$, отсюда получаем

$$\text{Bi}; \ \overline{\overline{S}}_{e^-} = 1{,}7 \frac{кал.}{град.}$$

Этот пример показывает, что не всегда допустимо пренебрегать величиной S_{e^-} при вычислении энтропии движущихся ионов.

В следующей статье мы приведем расчеты энтропии движущихся ионов на основе полученных нами, а также имеющихся в литературе, экспериментальных данных.

Выводы

Развита теория стационарных электродвижущих сил гальванических термопар, т. е. разностей потенциалов одинаковых электродов, погруженных в соединенные между собой растворы различной температуры, состав которых отвечает равновесию Соре.

Показано, что из значений стационарных электродвижущих сил могут быть вычислены величины, характеризующие отдельный ион, — энтропии движущихся ионов. Энтропия движущегося иона есть сумма энтропии иона и энтропии переноса иона.

Физико-химический институт
имени Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
17. II. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Richards, Z. phys. Chem., 24, 39, 1897.
2. W. Nernst, Z. phys. Chem., 4, 129, 1889.
3. Ludwig, Wiener Acad. Ber., 20, 539, 1856.
4. Ch. Soret, Ann. chim. et phys., (5) 23, 293, 1881.
5. E. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc, 48, 1482, 1926.
6. E. Lange, K. Miscenko, Z. phys. Chem. (A), 149, 1, 1930.
7. E. Lange, Th. Hesse, Z. Electroch., 38, 374, 1933.
8. P. Taylor, Journ. Phys. Chem., 31, 1478, 1927.
9. В. Нернст, Теоретические и опытные основания нового теплового закона, ГИЗ, 1929.
10. Borelius, Keesom, Johanson, Linde, Proc. Amsterdam. 33, 1, 17, 1930. См. также Сборник физических констант под ред. Я. Г. Дорфмана и С. Э. Фриша, ОНТИ, Л.— М., 1937.

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ: СУСПЕНЗИЯ ZnO/РАСТВОР

В. И. Веселовский и Д. М. Шуб

Исследование механизма возбуждения химической реакции при действии излучения на пигменты ZnO, находящиеся в реакционноспособной среде, представляет принципиальный интерес, так как окисные пигменты — сенсибилизаторы — являются первым звеном в генетическом ряду фотосенсибилизаторов, завершающимся хлорофиллом.

Механизм фотосенсибилизирующего действия окиси цинка представляет также интерес ввиду технологического значения этого пигмента, употребляемого в качестве наполнителя в производстве резины и в технологии крашения. Фотосенсибилизирующие свойства ZnO существенно влияют на светостойкость лаков и красок и световое старение резины.

Окись цинка является простым объектом и основные свойства этого полупроводника достаточно хорошо изучены. Фотопроводимость и флуоресценция окиси цинка хорошо выражены; ряд исследователей пытались установить связь между этими параметрами и фотосенсибилизирующим свойством окиси цинка. Особенный интерес представляет работа В. Ф. Гачковского и А. Н. Теренина, в которой установлено гашение флуоресценции окиси цинка кислородом [1]. Существенно, что окись цинка проявляет фотосенсибилизирующее действие также в водных растворах, возбуждая при действии активного излучения химические окислительно-восстановительные реакции [2].

Одновременно при этих реакциях ряд исследователей наблюдали фотогальванический эффект, фиксировавшийся обычно как изменение потенциала «нейтрального» Pt-электрода при действии излучения на окислительно-восстановительные среды в присутствии суспензии окиси цинка [3].

Общим недостатком этих работ являлось недостаточно четкое разграничение двух электрохимических реакций, протекающих в таких системах в результате действия излучения: первой, собственно фотоэлектрохимической, протекающей на границе раздела микрокристалл ZnO/раствор, и второй реакции на платиновом электроде, изменяющем свой потенциал в результате воздействия излучения и продуктов первой фотоэлектрохимической реакции.

Рациональное фотоэлектрохимическое исследование этой микрогетерогенной сенсибилизирующей системы стало возможным только после установления закономерностей гетерогенного фотоэлектрохимического процесса на отдельном Zn · ZnO-электроде, где явление протекает наиболее просто и исследуется при широком варьировании электрохимических параметров [4].

Как показано в ряде работ советских исследователей [5], основные электрохимические закономерности, связанные со строением поля электрод/раствор, сохраняются при переходе к микрогетерогенной (коллоидной) системе. Следовательно, собственно фотоэлектрохимическая, сенсибилизированная реакция на микрокристаллике ZnO, в окислительно-восстановительной среде, сводящаяся к поглощению действующего излучения объемом окиси цинка, выходу фотоэлектронов и их дефектов в зону реакции и электрохимической реакции на поверхности раздела, должна подчиняться закономерностям, установленным для отдельного электрода Zn·ZnO/раствор.

Усложняющим фактором в микрогетерогенной системе, однако, полностью поддающемуся электрохимическому анализу,— является сопряженное протекание окислительной и восстановительной стадий реакции на одном микрокристалле — электроде.

Вторым существенным условием эффективности фотоэлектрохимического исследования микрогетерогенной сенсибилизирующей системы является исключение (или учет) фотогальванической активности платинового вспомогательного электрода, что можно было сделать на основе данных, полученных в нашей лаборатории по механизму фотоэлектрохимического процесса на платине [6].

Кроме того, в настоящей работе в качестве основного электрохимического параметра, характеризующего фотоэлектрохимический процесс, принята и измерялась величина прироста фотоэлектрохимического тока системы, равная разнице между токами поляризации, необходимыми для поддержания данного потенциала на свету и в темноте:

$$\Delta I_с = I_с - I_т \quad \text{при} \quad V_с = V_т.$$

Величина изменения потенциала электрода, употребляемая обычно в аналогичных исследованиях, является малочувствительной функцией фотоэлектрохимического процесса, идущего на микрокристаллах, и, конечно, ни в какой мере непосредственно не характеризует изменения потенциала на границе раздела микрокристаллик/раствор.

Величина предельного фотоэлектрохимического тока $\Delta I_с$ количественно характеризует количество или скорость накопления электрохимически активных компонент в объеме микрогетерогенного раствора в результате сенсибилизированной реакции под действием облучения.

Потенциал полуволны на кривой $\Delta I_с = f(V)$ анодного окисления и катодного восстановления характеризует энергию активации окисления восстановительной компоненты и восстановления окислительной компоненты, появляющихся в результате исследуемой фотоэлектрохимической реакции в растворе, и позволяет идентифицировать эти компоненты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводились в кварцевом приборе, изображенном на рис. 1. Прибор состоит из трех, соединенных кранами трубок, с помещенными в них на притертых

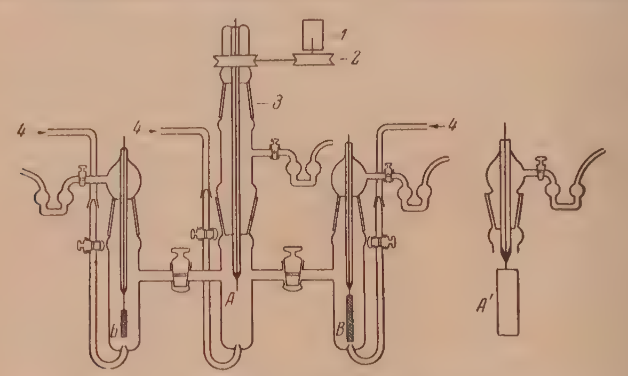


Рис. 1. Кварцевый реакционный прибор.
1 — мотор; *2* — шкив мотора; *3* — вращающийся шлиф; *4* — газ; *А* — испытуемый электрод; *Б* — вспомогательный электрод; *В* — электрод сравнения

шлифах электродами. Для создания необходимой газовой среды предусмотрен независимый подвод газов (O_2, H_2, N_2) к каждому электроду. В центральной трубке прибора находится испытуемый, облучаемый раствор и помещается основной электрод для контроля процесса. Платиновый вращающийся микроэлектрод *А* или большой платиновый электрод *А'*.

В левой трубке прибора помещается платиновый электрод *Б*, вспомогательный для поляризации. В правой трубке прибора электрод *В*, вспомогательный для измерения потенциала (платина, платинированная, воздушноокисленная, дающая стационарный потенциал $V = 0{,}9$ V, против водородного в том же растворе).

Газы (H_2, O_2, N_2) подвергались специальной очистке. Реактивы химически чистые (если не оговорено особо).

Общая схема экспериментальной установки приведена на рис. 2.

Облучение реакционного сосуда осуществлялось двухстороннее, лампами ПРК-2. Расположение основных элементов оптической части установки обозначено на схеме. Поляризация электрода осуществлялась через радиолампу, триод с закороченной на анод сеткой, применявшейся в качестве сопротивления, варьируемого в широком интервале.

Потенциал контрольного электрода измерялся катодным вольтметром с отбором тока от системы меньше $1 \cdot 10^{-9}$ А. Непосредственно измерялись величины токов поляризации, необходимых для поддержания заданного потенциала в зависимости от оптических, химических и электрохимических параметров системы и процесса.

На рис. 3 представлены типичные кривые (двух опытов), зависимости величины фотоэлектрохимического и электрохимического токов от потенциала анодно поляризованного Pt-электрода в растворе NaOH 0,05*N*, в атмосфере кислорода, в присутствии взвеси суспензии ZnO. (Применен большой платиновый электрод *A'*.)

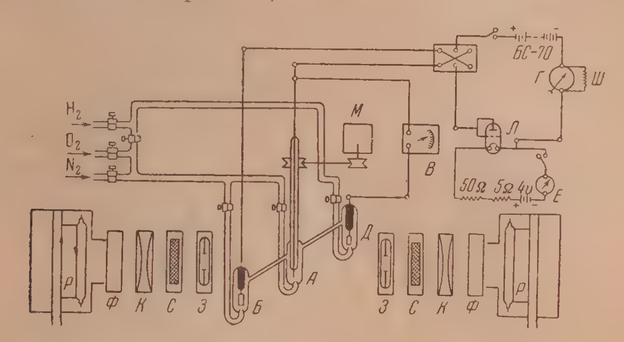


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. *Р*—ртутно-кварцевая лампа ПРК-2; *Ф* — водяной фильтр; *К* — конденсор; *С* — светофильтр; *З* — фотозатвор; *Б*— вспомогательный электрод; *А*— испытуемый электрод; *Д* — электрод сравнения; *В* — катодный вольтметр; *Л* — радиолампа, триод, УБ-110; *Г* — гальванометр; *Ш* — шунт; *Е* — миллиамперметр; *М* — мотор

По оси абсцисс отложен потенциал Pt-электрода в испытуемом растворе против Pt. PtO-электрода в том же растворе в вольтах. По оси ординат соответствующие токи в микроамперах.

Кривые $I_{\text{тI}} = f(V)$ и $I_{\text{тII}} = f(V)$ получены при поляризации электрода в испытуемом растворе в темноте. Подъем кривых характеризует начало процесса стационарного выделения кислорода.

Кривые $I_{\text{cI}} = f(V)$ и $I_{\text{cII}} = f(V)$ дают зависимость величины тока анодной поляризации Pt-электрода при облучении системы. I и II опыты характеризуются различными условиями, определяющими эффективность процесса.

Разность ординат кривых $\Delta I_{\text{c}} = I_{\text{c}} - I_{\text{т}} = f(V)$ дают интересующую нас зависимость величины фотоэлектрохимического тока от потенциала электрода. Предельное значение величины фотоэлектрохимического тока характеризует интенсивность процесса, т. е. скорость накопления восстановительной компоненты, на окисление которой потребляется ток анодной поляризации.

Как видно из рис. 3, потенциал отчетливо выраженной полуволны анодного окисления восстановительной компоненты, образовавшейся в результате облучения раствора, находится у потенцала $V = 0{,}0$ против окисноплатинового в том же растворе. Этот потенциал соответствует реакции анодного окисления перекиси водорода. Величина предельных токов, полученных в условиях опыта 150—500 μA.

На рис. 4 представлены сравнительные кривые электрохимических и фотоэлектрохимических параметров для опытов, проведенных в атмосфере кислорода ($I_{\text{I}\,O_2}$ — до опыта с азотом; $I_{\text{II}\,O_2}$ — после опыта с азотом) и для опытов, проведенных в атмосфере азота. Значения координат те же, что и на рис. 3; платиновый электрод большой.

Из опытов рис. 4 однозначно следует, что, в то время как зависимость тока анодной поляризации Pt-электрода в растворе щелочи 0,05 N в присутствии взвеси ZnO в темноте одинакова для атмосферы кислорода и азота, при действии облучения эта зависимость резко отличается.

Величина предельного фотоэлектрохимического тока, характеризующая скорость накопления восстановительной компоненты в облучаемом растворе, в присутствии кислорода в несколько раз больше, чем в присутствии азота.

Для опыта, приведенного на рис. 4,

$$\Delta I_c \text{ кислородное} = 200\ \mu\text{A},$$

$$\Delta I_c \text{ азотное} = 25\ \mu\text{A}.$$

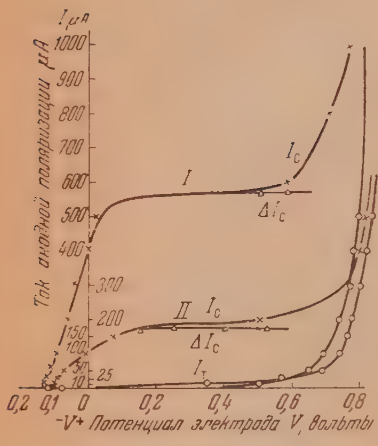


Рис. 3. Зависимость величины электрохимического $I_т = f(V)$ и фотоэлектрохимического $\Delta I_c = f(V)$ токов от потенциала Pt-электрода в растворе 0,05 N NaOH + суспензия ZnO в атмосфере кислорода

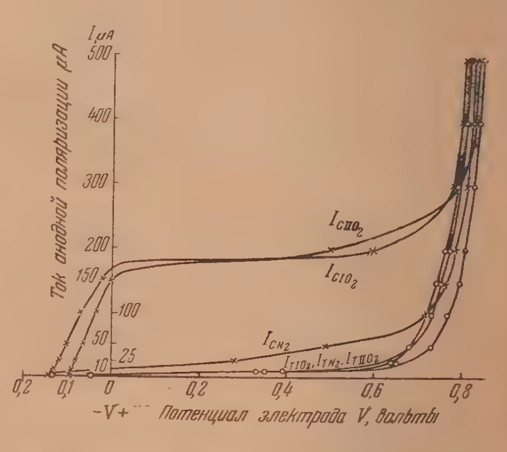


Рис. 4. Влияние кислорода и азота на величину фотоэлектрохимического тока $\Delta I_c = f(V)$ при облучении раствора 0,05 N NaOH + суспензия ZnO

Дополнительными опытами установлено, что в растворе NaOH 0,05 N при отсутствии ZnO кривые анодной поляризации Pt-электрода в темноте и на свету не отличаются друг от друга и практически совпадают (кислородный подъем несколько катоднее) с темновыми кривыми анодной поляризации Pt-электрода в испытанных растворах в присутствии ZnO. Качественно также установлено, что снижение концентрации щелочи ниже 0,01 N резко уменьшает эффект появления восстановительной компоненты в присутствии ZnO при облучении.

На рис. 5 приведены кривые зависимости токов катодной поляризации Pt-электрода в испытуемом растворе (NaOH 0,05 N + суспензии ZnO) в темноте и на свету, от потенциала электрода, в атмосфере кислорода и азота.

В атмосфере азота резкое возрастание тока при потенциалах $V = 1{,}0$ V против вспомогательного Pt.PtO-электрода характеризует начало стационарного выделения водорода. Значительно более раннее возрастание токов катодной поляризации в атмосфере O_2 характеризует реакцию катодного восстановления кислорода на Pt-электроде. В последнем случае определение в растворе появившейся в результате реакции окислительной компоненты, даже в значительных количествах, будет затруднено указанным процессом катодного восстановления кислорода.

Последнее существенно, так как данные полярограмм анодной поляризации (рис. 3 и 4) заставляют предположить, что обнаруженной восстановительной компонентой является перекись водорода. Электрохимический распад перекиси водорода при анодной поляризации и является причиной установленной окислительной полярографической волны, представленной на рис. 3 и 4.

Обнаружение перекиси водорода вторым независимым способом желательно, но при помощи катодной поляризации затруднено в условиях опыта, ввиду налагающейся реакции катодного восстановления кислорода. Были проведены опыты химической идентификации продуктов изучаемого фотоэлектрохимического процесса, подтвердившие образование перекиси водорода.

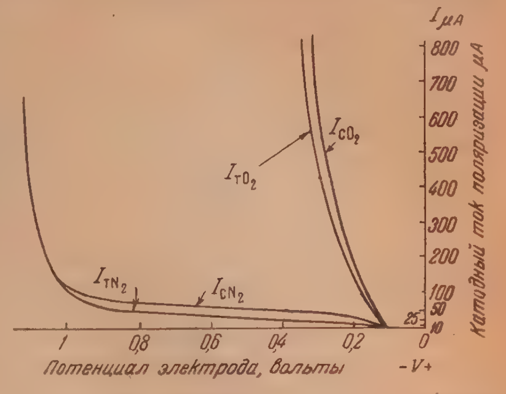


Рис. 5. Ход кривой катодной поляризации Pt-электрода в растворе 0,05 N NaOH + суспензия ZnO в темноте и при облучении в атмосфере кислорода и азота

Следуя общим задачам работы, а также учитывая литературные данные о влиянии на окислительно-восстановительные фотосенсибилизированные реакции органических веществ [7], были поставлены опыты с добавлением в водную щелочную суспензию ZnO в кислородной атмосфере глицерина.

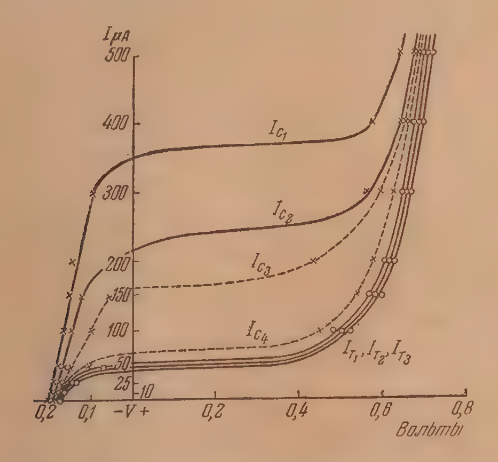


Рис. 6. Кривые зависимости электрохимического и фотоэлектрохимического токов от потенциала Pt-электрода. I_{c_1} — изменение светового тока при облучении полным излучением ртутно-кварцевых ламп раствора 0,05 N NaOH + суспензия ZnO + глицерин; I_{c2} — изменение светового тока при облучении отфильтрованным через увиолевое стекло светом раствора 0,05 N NaOH + суспензия ZnO + глицерин; I_{c_3} — изменение светового тока при облучении полным светом ртутно-кварцевых ламп раствора 0,05 N NaOH + глицерин; I_{c_4} — изменение светового тока при облучении отфильтрованным через увиолевое стекло светом раствора 0,05 N NaOH + глицерин; I_{T_1}, I_{T_2} I_{T_3} — соответствующие темновые электрохимические токи

На рис. 6 представлена зависимость токов анодной поляризации в этой системе в темноте и при облучении на большом платиновом электроде. Кривая I_{c_1} дает значение тока анодной поляризации большого Pt-электрода

при облучении системы (0,05 N NaOH + ZnO + глицерин) в присутствии O_2 полным излучением (фильтр вода) ртутнокварцевых ламп ПРК-2.

Кривая I_{c_3} дает значение тока анодной поляризации при облучении в аналогичных условиях той же системы, но без ZnO. $I_{т_1}$ и $I_{т_3}$, соответствующие токи анодной поляризации в темноте. Очевидно, что глицерин не только может усиливать фотоэлектрохимический процесс в присутствии ZnO, но и сам проявляет фотохимическую активность, приобретая способность при облучении ультрафиолетом эффективно окисляться на Pt-электроде.

Для разделения эффектов был применен фильтр: увиолевое стекло, отсекающий коротковолновую область ультрафиолетового излучения.

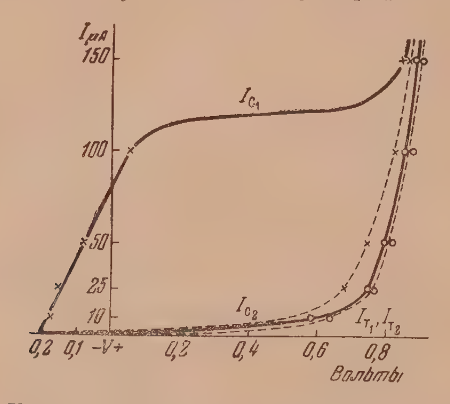


Рис. 7. Кривые зависимости электрохимического и фотоэлектрохимического токов, снятые на вращающемся платиновом (проволока) электроде. I_{c1} — световой ток при облучении полным светом ртутно-кварцевых ламп раствора 0,05 N NaOH + суспензия ZnO + глицерин; I_{c2}—световой ток при облучении полным светом ртутно-кварцевых ламп раствора 0,05 N NaOH + глицерин; $I_{т1}$, $I_{т2}$ — соответствующие темновые электрохимические токи

Кривая $I_{c_{[illegible]}}$ рис. 6 дает величину тока анодной поляризации в вышеуказанном растворе при наличии ZnO и облучении системы излучением ламп ПРК-2 через увиолевый фильтр. Кривая $I_{c_{[illegible]}}$ дает ток анодной поляризации при облучении системы через увиолевый фильтр в тех же условиях, но при отсутствии ZnO в растворе. Кривые $I_{т_1}$, $I_{т_2}$ и $I_{т_3}$ представляют значения токов анодной пляризации платинового электрода в темноте для указанной системы с окисью цинка и без окиси цинка соответственно.

Таким образом, дополнительными опытами с увиолевым фильтром было установлено, что фотохимическая активация электрохимического окисления глицерина на Pt-электроде идет за счет коротковолнового ультрафиолета. При употреблении увиолевого фильтра токи анодной поляризации в отсутствии ZnO при облучении (I_{c_4}) близки к темновым токам ($I_т$).

Так как поглощающей излучение компонентой в случае отсутствия ZnO может быть как глицерин, имеющий заметное поглощение уже у $\lambda = 254$ $m\mu$, так и платиновый электрод, который в этой области потенциалов фотоэлектрохимически достаточно активен с $\lambda = 330$ $m\mu$, то для однозначности результатов методика измерений была существенно изменена. Вместо большого Pt-электрода (A', рис. 1) был применен Pt-микроэлектрод (A, рис. 1). Соотношение поверхностей электродов $S_{A'} : S_A$ было равно $\sim$ 100 : 1.

Малый платиновый электрод вращался со скоростью $\sim$ 150 об./мин., чем достигалась предельная величина диффузионных токов электрохимически активных компонент, образующихся в растворе.

На рис. 7 показаны результаты этих опытов. I_{c_1} — ток анодной поляризации малого платинового электрода в растворе 0,05 N NaOH + суспензия ZnO + глицерин, облучаемого полным излучением ламп ПРК-2; I_{c_2} — ток анодной поляризации той же системы, облучаемой в тех же условиях, но ZnO отсутствует в растворе. $I_{т_1}$ и $I_{т_2}$ — соответствующие токи поляризации в темноте.

Примененный метод вращающегося платинового электрода является вариантом анодной полярографии, разрабатываемой у нас в лаборатории, позволил получить очень четкие результаты. Влияние поверх-

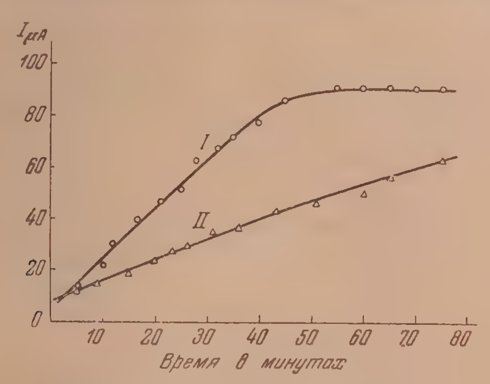


Рис. 8. Зависимость светового тока от времени облучения, снятая на вращающемся электроде при фиксированном потенциале $V = +0{,}4$ V. I—облучение полным светом раствора 0,05 N NaOH + суспензия ZnO + глицерин; II— облучение отфильтрованным через увиолевое стекло светом раствора 0,05 N NaOH + суспензия ZnO + глицерин

ности платинового электрода на ход фотоэлектрохимического процесса здесь практически исключено. Также исключен гетерогенный каталитический распад H_2O_2 на Pt.

Указанный метод позволил перейти к более тонкому изучению фотоэлектрохимического процесса; в частности, к изучению кинетики накопления восстановительной компоненты. В этом случе непосредственно измерялся ток анодной поляризации, необходимый для поддержания потенциала платинового микроэлектрода при $V = +0{,}4$ V, при облучении системы. Этот предельный ток диффузии, пропорциональный концентрации окисляющегося вещества, позволил непосредственно определять скорость фотоэлектрохимического накопления окисляемого вещества.

На рис. 8 показаны нарастания тока анодной поляризации при поляризации платинового вращающегося микроэлектрода в системе 0,05 N NaOH + ZnO + глицерин. Кривая I при облучении системы полным излучением ламп ПРК-2; кривая II при облучении той же системы излучением, отфильтрованным через увиолевое стекло (ослабленным).

При ранее применявшемся методе с большим Pt-электродом и измерением стационарных концентраций трудно было получить количественную зависимость от интенсивности излучения, так как наряду со скоростью образования конечная концентрация определялась и скоростью распада вещества, сильно зависящей от его концентрации.

Кинетические кривые в координатах $I = f(t)$, тангенс угла наклона которых характеризует эффективность (скорость) фотоэлектрохимического процесса, позволили легко получать количественные зависимости между фотоэлектрохимическими и оптическими характеристиками системы.

На рис. 9 даны три кривые $I_c = f(t)$ при $V = +0{,}4$ V для интенсивностей излучения, относящихся для кривых I, II, III, как 4 : 2 : 1.

Абсолютная величина излучения, подаваемого на систему с учетом отражения кварца, была соответственно равна: 0,144 кал/сек.; 0,072 кал/сек.; 0,036 кал/сек.

Линейная зависимость предельного полярографического тока от интенсивности излучения, а следовательно, и скорости фотоэлектрохимического процесса соблюдается для достаточного интервала времени от начала процесса.

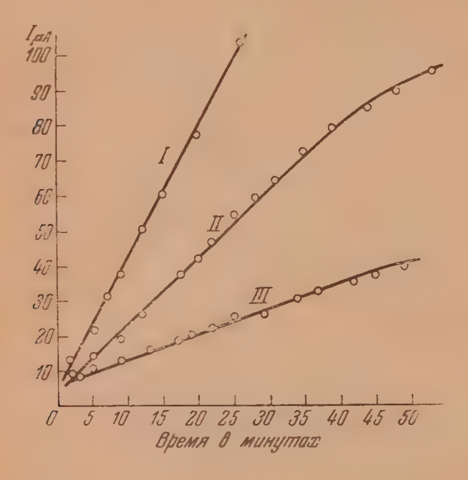


Рис. 9. Изменение хода кривой световой ток — время с изменением интенсивности излучения для раствора 0,05 N NaOH + суспензия ZnO + + глицерин при фиксированном потенциале $V = +0{,}4$ V. I — полное падающее излучение; II — половина падающего излучения; III — одна четверть падающего излучения

Механизм фотоэлектрохимического образования перекиси водорода на суспензии ZnO в растворе щелочи

Экспериментально установлено, что необходимым условием эффективного образования перекиси водорода в воде при облучении присутствующего в ней гетерогенного фотосенсибилизатора суспензии ZnO являются: 1) наличие атмосферы кислорода в растворе; 2) высокая концентрация ионов OH^-.

На основании этих фактов предлагается следующий механизм фотоэлектрохимического образования перекиси водорода на гетерогенном фотосенсибилизаторе ZnO в растворе щелочи в присутствии кислорода:

$$ZnO\left|\begin{matrix}O_2\\ OH^-\end{matrix}\right. \xrightarrow{h\nu} \overset{\oplus e}{ZnO}\left|\begin{matrix}O_2\\ OH^-\end{matrix}\right. \longrightarrow \overset{\oplus}{ZnO}\left|\begin{matrix}O_2^-\\ OH^-\end{matrix}\right. \longrightarrow$$

$$\longrightarrow ZnO\left|\begin{matrix}O_2^- \xrightarrow[(H^+OH^-)]{H_2O} OH^- + HO_2 \longrightarrow OH^- + \frac{1}{2}H_2O_2 + \frac{1}{2}O_2\\ OH \longrightarrow \frac{1}{2}H_2O_2\end{matrix}\right.$$

Суммарным балансом реакции будет:

$$H_2O + {}^1/_2\,O_2 \xrightarrow{h\nu} H_2O_2.$$

Основными этапами реакции, следовательно, являются акты:

1. Поглощение активного излучения $\lambda < 385$ mμ фотосенсибилизатором, микрокристаллом окиси цинка.

2. Миграция электрона в полосе проводимости к поверхности раздела полупроводник/раствор.

3. Захват фотоэлектрона молекулой кислорода, адсорбированной на поверхности (что в других условиях было бы фиксировано как гашение флуоресценции ZnO кислородом).

4. Электрохимический разряд иона OH^- на зарядившемся положительно в результате ухода электронов микрокристаллике ZnO. Стационарный потенциал процесса определится, таким образом, соотношением скоростей фотоэлектрохимической ионизации: $O_2 \rightarrow O^-_2$ и электрохимического разряда $OH^-_{адсорбиров.} \rightarrow OH_{адсорбиров.}$

Таким образом, в результате суммарного фотоэлектрохимического процесса на поверхности кристаллика ZnO получаются радикалы OH и отрицательно заряженные молекулы кислорода. В условиях водной среды эти компоненты приводят к появлению перекиси водорода, как это показано на схеме. Механизм менее эффективно протекающего фотоэлектрохимического образования перекиси водорода в водных растворах на окиси цинка при отсутствии кислорода может быть аналогичен выше рассмотренному, но роль акцептора фотоэлектрона в первом акте фотосенсибилизации играет молекула воды

$$ZnO \begin{cases} H_2O \\ OH^- \end{cases} \xrightarrow{h\nu} \overset{\oplus e}{ZnO} \begin{cases} H_2O \\ OH^- \end{cases} \longrightarrow \overset{\oplus}{ZnO} \begin{cases} H_2O^- \\ OH^- \end{cases} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow ZnO \begin{cases} H_2O^- \longrightarrow OH^- + \frac{1}{2} H_2 \\ OH \longrightarrow \frac{1}{2} H_2O_2 \end{cases}$$

В этом случае наряду с перекисью водорода в результате реакции должен появляться водород.

При наличии в системе: водная суспензия окиси цинка в присутствии кислорода, органического вещества (глицерина), последний играет в фотоэлектрохимическом процессе роль деполяризатора, поставляя электроны микрокристаллу — электроду ZnO. Очевидно, что поддержание потенциала ZnO ближе к исходному значению уменьшит тормозящее влияние положительного поля на фотоэлектрохимический выход электронов в зону реакций и, следовательно, увеличит эффективность процесса.

Механизм процесса фотоэлектрохимического окисления органического вещества на пигменте ZnO в присутствии кислорода сводится к следующим элементарным актам:

1. Захват возбужденного излучением электрона окиси цинка адсорбированным кислородом. Образовавшийся молекулярный ион O_2^- переходит в водной среде к перекиси водорода.

2. Кристаллик пигмента ZnO в результате потери фотоэлектронов заряжается положительно и действует на адсорбированное вещество (глицерин) подобно электрохимическому аноду-окислителю.

3. Перекись водорода, продукты окисления органического вещества и исходное органическое вещество, одновременно присутствующие в растворе, химически взаимодействуют.

Попытаемся составить количественное уравнение для микрогетерогенного фотоэлектрохимического процесса рассмотренного типа:

$$ZnO \begin{cases} A\,(O_2H_2O) \\ D\,(OH^-, \text{глицерин}) \end{cases} \xrightarrow{h\nu} \overset{\oplus e}{ZnO} \begin{cases} A \\ D \end{cases} \longrightarrow \overset{+}{ZnO} \begin{cases} A^- \\ D \end{cases} \longrightarrow ZnO \begin{cases} A^- \\ D^{\oplus} \end{cases}$$

На основании закономерностей, полученных при изучении одноэлектродной системы ZnO/раствор [3] для скорости перехода возбужденных

излучением электронов окиси цинка на акцептор A, можно написать уравнение:

$$i_1 = k_1 [A] J e^{-\alpha V_c}.$$

Здесь i_1 — электронный ток через поверхность раздела ZnO/ раствор; $[A]$ — концентрация акцептора электронов у поверхности раздела (адсорбированных поверхностью); J — интенсивность действующего излучения; V_c — стационарный потенциал облученного микрокристалла-электрода; α — коэффицпент эффективности действия потенциала в данном фотоэлектрохимическом акте, умноженный на $\frac{nF}{RT}$; k_1 — константа.

Скорость электрохимического перехода электронов на зарядившийся положительно микрокристалл-анод будет, согласно обычным электрохимическим закономерностям, равна

$$i_2 = k_2 [D] e^{\beta V_c}.$$

Здесь i_2 — электронный ток от донора в полупроводник; $[D]$ — концентрация донора электронов у границы раздела; V_c — потенциал облученного микрокристалла; β — коэффициент эффективности действия потенциала, умноженный на $\frac{nF}{RT}$; k_2 — константа.

В стационарном состоянии скорости этих двух сопряженных реакций, определяющих потенциал системы, равны $i_1 = i_2$, следовательно:

$$k_1 [A] J e^{-\alpha V_c} = k_2 [D] e^{\beta V_c}.$$

Проведя логарифмирование и соответствующие преобразования, получаем уравнение, определяющее стационарность фотоэлектрохимического процесса в микрогетерогенной системе:

$$V_c = \gamma \ln \frac{[A]}{[D]} J + K.$$

Здесь

$$\gamma = \frac{1}{\alpha + \beta}; \quad K = \frac{1}{\alpha + \beta} \ln \frac{k_1}{k_2}.$$

Таким образом, степень отклонения величины стационарного потенциала системы при облучении, изменяющая общую эффективность фотоэлектрохимического процесса, будет определяться, кроме таких величин, как интенсивность облучения, поверхностная концентрация окислительно-восстановительных компонент, также и распределением потенциала на границе раздела фаз, характеризуемом величинами α и β.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование микрогетерогенной фотосенсибилизирующей системы: суспензия ZnO/водный раствор щелочи в присутствии O_2 и N_2, методом снятия полярографических кривых на Pt-электроде.

2. Установлено, что предельный фотоэлектрохимический ток $\Delta I_c = I_c - I_т$, полученный при анодной поляризации Pt-электрода в облучаемом водном растворе $5 \cdot 10^{-2}$ N NaOH в присутствии взвеси ZnO, дает резко выраженную полярографическую волну при потенциале $V = 0{,}8$ V. Абсолютное значение фотоэлектрохимических токов при использовании неразложенного излучения ламп ПРК-2 достигало 200—300 μA, при объеме раствора в 15—20 см³.

3. Установлено, что необходимым условием появления восстановительной компоненты в облучаемой системе в указанных количествах является наличие кислорода в растворе.

Величина фотоэлектрохимического тока, характеризующая скорость накопления восстановительной компоненты в системе: суспензия ZnO/раствор под действием облучения уменьшается в несколько раз при переходе от атмосферы кислорода к атмосфере азота.

4. На основании полученного экспериментального материала выдвинуто утверждение об образовании, при действии излучения на исследуемую микрогетерогенную фотосенсибилизирующую систему в водном растворе, перекиси водорода.

5. Механизм изученного процесса, сенсибилизированного окисью цинка, фотоэлектрохимического образования перекиси водорода, в присутствии кислорода в водном растворе, может быть истолкован как электрохимическое следствие явления гашения кислородом флуоресценции окиси цинка.

6. Присутствие органического легко окисляемого вещества (глицерина) резко усиливает фотоэлектрохимический процесс на ZnO. Одновременно установлено увеличение эффективности анодного окисления глицерина на платиновом электроде при облучении последнего активным для Pt.PtO-электрода излучением.

7. Применен микроплатиновый вращающийся электрод, позволивший изучать кинетику фотоэлектрохимического процесса методом анодной полярографии без нарушения течения процесса.

8. Предложен механизм фотоэлектрохимического процесса в микрогетерогенных системах, учитывающий электрохимический характер процессов на границе раздела микрокристалл/раствор, и выведено количественное уравнение этого процесса.

9. Фотоэлектрохимическое изучение микрогетерогенной сенсибилизирующей системы (ZnO/раствор) подтвердило эффективность разработанного фотоэлектрохимического метода для исследования широкого класса важных и сложных процессов, в основе которых лежат гетерогенные, фотосенсибилизированные реакции в растворах.

Физико-химический
институт имени Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8.III.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Гачковский, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, 805, № 5, 1936.
2. А. А. Красновский и Т. Н. Гуревич, ДАН, 74, 569, 1950.
3. E. Baur u. C. Neuweiler, Helv., 10, 901, 1927. E. Burgin, Z. wiss. Phot., 30, 334, 1931.
4. В. И. Веселовский. Журн. физ. химии, 21, 983, 1947; 22, 1427, 1948.
5. Н. А. Балашева и Н. А. Бах, Журн. физ. химии, 10, 575, 1937.
6. В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 306, 1950.
7. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, 1947.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

IV. ВЯЗКОСТЬ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина

В ряде работ, посвященных обобщенным критическим явлениям [1—3] (т. е. критическим явлениям с изменением агрегатного состояния и критическим явлениям без изменения агрегатного состояния, к которым принадлежат все так называемые фазовые переходы II рода [4]), мы уже указывали, что первичным процессом является переход системы в естественно-дисперсное состояние.

Значение этого процесса для критического перехода жидкость — газ отмечалось и ранее [5], но совершенно не учитывалось большинством физиков. Однако все так называемые критические аномалии представляют собою только макропроявления изменений микрогетерогенности и не могут быть правильно поняты и истолкованы без понимания и учета этого первичного явления. В настоящей работе мы выбрали вязкость — свойство, которое является чрезвычайно чувствительным к изменению дисперсности, в качестве индикатора, позволяющего следить за ходом первичного процесса, т. е. возникновения и изменения микрогетерогенности в естественно-дисперсных системах. Полученные нами результаты для системы гексан — нитробензол, частично опубликованные [6], показали правильность наших предположений и удобство измерений вязкости для обнаружения изменений микродисперсности. Предлагаемые здесь результаты, относящиеся к системам гексан — нитробензол и вода —триэтиламин, позволяют проследить образование и развитие микродисперсности, обращение получившейся дисперсной системы и зависимость этих процессов от температуры и концентрации. Заметим, что несмотря на громадное число исследований, посвященных вязкости двойных жидких систем, никому не удавалось промерить вязкость в непосредственной близости к критической точке, хотя многие исследователи отмечали возрастание вязкости при приближении к критической концентрации [7—12].

Экспериментальная часть

Вязкость двойных жидких систем в критической области чрезвычайно чувствительна даже к незначительным изменениям в концентрации одного из компонентов; поэтому в измерениях системы триэтиламин — вода мы пользовались вискозиметром Торопова, работающим по принципу, предложенному П. П. Пугачевичем (рис. 1; без пунктирной части). При любом положении крана *A*, кроме *I*, исследуемая в этом вискозиметре смесь из приемного сосуда передавливается в измерительный при помощи резиновой груши *B*, что исключает изменение концентрации, происходящее вследствие обычно производимого отсасывания. После наполнения смесью измерительного объема выше метки, давление в обеих частях вискозиметра выравнивается перемещением крана *A* в положение *I*, указанное на рисунке, так что течение жидкости происходит под действием собственной тяжести. Исследуемый интервал температур был ниже комнатной, поэтому не требовалось никаких предосторожностей для предотвращения конденсации паров наиболее летучих компонентов в частях вискозиметра, оставляемых при комнатной температуре, в частности в груше. Хотя описанный вискозиметр предназначался для исследования микродисперсных систем, но так как известно, что для систем дисперсных возникновение турбулентного движения наступает для скоростей потока, значительно меньших, чем в случае гомогенных жидкостей, то размеры вискозиметра подбирались такими, чтобы движение жидкости было

очень медленным. Время течения для всех исследуемых смесей не падало ниже 4 мин. Что касается объема жидкости, вводимого в вискозиметр, то его можно считать постоянным, так как наполнение производилось каждый раз при одной и той же температуре, удаленной от критической на 6° С, микропипеткой, с максимальной ошибкой наполнения в 0,025%. Систематическая ошибка в определении вязкости не превышала 0,2%.

Плотности определялись дилатометрически, причем для уменьшения влияния силы тяжести и увеличения тем самым ширины критической области (до появления мениска) объем дилатометра имел чечевицеобразную форму.

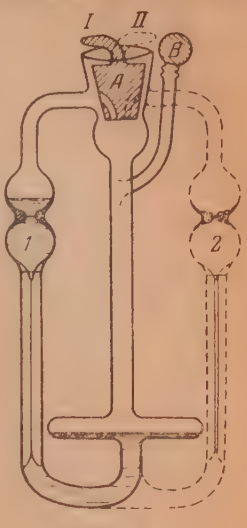


Рис. 1

Применявшийся триэтиламин характеризовался следующими константами: температура кипения 88,5°; $n_D^{20} = 1{,}4005$ (табличное значение $n_D^{20} = 1{,}4003$); $\eta^{18} = 0{,}380$; $\rho^{18} = 0{,}730$.

Вязкость смесей триэтиламин — вода критического состава (в концентрационном интервале от 3,07 до 13,14 мол% триэтиламина) определялась при температурах, приближающихся к критической последовательным повышением, т. е. как и для системы нитробензол — гексан в гомогенной и микрогетерогенной областях, так что только точки на кривых после максимума вязкости относятся уже к области обычного дисперсного состояния, обнаруживая и характерную для него молочную мутность.

Все предыдущие исследователи обычно обращали внимание именно на эту последнюю стадию критического состояния и связывали наблюдаемое возрастание вязкости на изотермах в области критических концентраций с образованием эмульсии.

Поэтому более детальные измерения вязкости через малые температурные интервалы с большой точностью термостатирования не производились. В наших измерениях вязкость определялась в той области, где начиналось ее резкое возрастание через температурные интервалы порядка 0,01° С при точности термостатирования 0,005° С. Как и для исследованной ранее системы нитробензол — гексан [6] (в табл. 1 приводятся цифровые значения вязкости этой системы), для системы триэтиламин — вода получены резкие максимумы вязкости, причем на ниспадающих кривых вязкости этот эффект внешне проявляется более резко, чем для первой системы (табл. 2 и рис. 2).

Таблица 1

Зависимость вязкости η в сантипуазах от температуры t°

Система нитробензол — гексан

I				III				II	
c=43,0 мол. % нитробензола		c=38,5 мол. % нитробензола		c=40,2 мол. % нитробензола		c=42,4 мол. % нитробензола		c=43,7 мол. % нитробензола	
t°C	η	t°C	η	t°C	η	t°C Δt = ± 0,01° C	η	t°C Δt = ± 0,01° C	η
19,9	0,742	19,1	0,698	17,9	0,734	18,1	0,790	19,5	0,781
18,0	0,770	17,1	0,728	15,7	0,773	15,75	0,832	16,5	0,825
16,0	0,826	16,8	0,730	15,2	0,781	14,7	0,890	15,0	0,868
15,75	0,837	16,0	0,746	14,7	0,804	14,2	0,900	14,5	0,888
15,6	0,842	14,9	0,772	14,4	0,813	13,9	0,933	14,0	0,926
15,4	0,863	14,05	0,810	13,85	0,844	13,75	0,954	13,8	0,951
15,3	0,878	13,78	0,821	13,75	0,851	13,67	0,978		0,985
15,25	0,887	13,70	0,834	13,53	0,874	13,64	0,992	13,63	1,002
15,15	0,899	13,48	0,879	13,5	0,902	13,61	1,005	13,61	1,003
15,10	0,917	13,40	0,887	13,46	0,915	13,57	0,954		1,012
15,05	0,923	13,38	0,903	13,4	0,934			13,59	1,019
15,0	0,956	13,35	0,885	13,3	0,893			13,57	1,004
	0,939	13,30	0,881					13,54	0,972
14,75	0,886								

Для контроля методики измерений была определена вязкость смеси триэтиламин — вода критической концентрации в вискозиметре, позволяющем определять время течения одной и той же смеси в одинаковых условиях через различные ка

Таблица 2

Система триэтиламин — вода

Вязкость η в в сантипуазах

$c = 9{,}10$ мол. % триэтиламина		$c = 9{,}32$ мол. % триэтиламина		$c = 9{,}46$ мол. % триэтиламина	
t°C $\Delta t = \pm 0{,}005$°C	η	t°C $\Delta t = \pm 0{,}005$°C	η	t°C $\Delta t = \pm 0{,}005$°C	η
11,9	5,429	12,15	5,343	16,0	4,490
13,4	5,029	13,45	5,026	17,0	4,329
14,7	4,707	14,9	4,710	17,1	4,287
15,9	4,444	16,25	4,422	17,45	4,224
16,65	4,316	17,16	4,251	17,6	4,243
16,78	4,240	17,3	4,172	17,7	4,132
16,94	4,234	17,45	4,148	17,8	4,148
17,19	4,212	17,76	4,055	17,92	4,175
17,48	4,180	17,91	4,153	17,98	4,185
17,715	4,155	17,97	4,141	18,05	4,194
17,8	4,167	18,050	4,183	18,13	4,252
17,925	4,209	18,135	4,221	18,15	4,278
17,985	4,172	18,270	4,348	18,175	4,315
18,025	4,123	18,295	4,441	18,185	4,427
18,1	4,192	18,3	4,507	18,195	4,483
18,13	4,181	18,305	4,535	18,20	4,438
18,17	4,264	18,305	4,556	18,21	4,419
18,19	4,238	18,31	4,620	18,22	4,211
18,22	4,354	18,32	4,517	18,23	3,974
18,24	4,389	18,325	4,377	18,24	3,938
18,25	4,413	18,335	4,247	18,27	3,790
18,27	4,475				
18,285	4,640				
18,29	4,644				
18,3	4,645				
18,32	4,326				
18,335	4,013				

$c = 10{,}1$ мол. % триэтиламина		$c = 11{,}47$ мол. % триэтиламина		$c = 13{,}14$ мол. % триэтиламина	
12,5	5,577	11,85	5,895	14,8	5,357
13,75	5,185	13,35	5,410	15,9	5,047
15,05	4,852	13,85	5,179	16,55	4,885
16,0	4,596	14,7	4,995	17,1	4,726
17,02	4,372	15,1	4,891	17,4	4,686
17,32	4,325	15,8	4,763	17,7	4,639
17,47	4,309	16,55	4,599	17,91	4,620
17,65	4,295	17,35	4,403	18,0	4,621
17,82	4,269	17,75	4,387	18,08	4,602
17,9	4,258	17,99	4,377	18,095	4,623
18,01	4,271	18,12	4,449	18,10	4,650
18,04	4,298	18,13	4,533	18,11	4,635
18,075	4,301	18,15	4,512	18,12	4,661
18,13	4,358	18,155	4,533	18,135	4,615
18,15	4,372	18,16	4,551		
18,17	4,405	18,17	4,413		
18,185	4,450	18,19	4,377		
18,19	4,468	18,19	4,145		
18,205	4,495				
18,205	4,501				
18,205	4,528				
18,22	4,311				

Таблица 2 (продолжение)

c = 7,12 мол. % триэтиламина		c = 8,4 мол. % триэтиламина		c = 8,75 мол. % триэтиламина	
t °C $\Delta t = \pm 0{,}005$°C	η	t °C $\Delta t = \pm 0{,}005$°C	η	t °C $\Delta t = \pm 0{,}005$°C	η
16,2	3,981	15,8	4,293	15,8	4,467
17,15	3,852	16,05	4,252	16,5	4,309
17,55	3,819	16,3	4,215	17,0	4,203
17,8	3,818	16,75	4,169	17,5	4,113
17,93	3,843	17,03	4,106	17,9	4,087
18,0	3,875	17,12	4,078	17,945	4,105
		17,205	4,099	18,03	4,150
18,06	3,877	17,265	4,076	18,13	4,192
18,085	3,902	17,40	4,074	18,285	4,286
18,115	3,979	17,66	4,066	18,295	4,563
18,13	4,006	17,8	4,065	18,30	4,292
18,14	4,022	17,88	4,064	18,335	3,926
18,15	4,040	17,96	4,050		
18,16	4,149	18,02	4,078		
18,17	4,197	18,07	4,087		
18,19	4,058	18,14	4,141		
18,20	3,986	18,16	4,193		
		18,20	4,248		
		18,235	4,266		
		18,245	4,284		
		18,275	4,469		
		18,285	4,570		
		18,295	4,660		
		18,325	3,933		

c = 5,88 мол. % триэтиламин		c = 5,33 мол. % триэтиламин		c = 4,4 мол. % триэтиламин		c = 3,07 мол % триэтиламин	
15,65	3,766	14,8	3,774	12,0	3,814	14,8	2,590
16,0	3,718	15,75	3,626	13,5	3,556	15,8	2,479
16,35	3,638	16,8	3,496	14,9	3,323	16,8	2,384
16,63	3,565	17,37	4,422	14,8	3,255	17,45	2,308
17,1	3,509	17,73	3,281	15,95	3,135	17,7	2,284
17,3	3,477	17,90	3,372	17,03	3,085	17,93	2,253
17,65	3,447	18,01	3,387	17,08	3,001	18,165	2,240
17,8	3,416	18,085	3,375	17,35	2,966	18,350	2,213
18,0	3,424	18,115	3,359	17,6	2,927	18,42	2,203
18,14	3,473	18,145	3,396	17,83	2,911	18,48	2,193
18,17	3,499	18,16	3,406	17,93	2,885	18,56	2,191
18,18	3,520	18,195	3,427	18,03	2,869	18,61	2,181
18,19	3,545	18,20	3,383	18,08	2,827	18,67	2,177
18,20	3,535			18,11	2,881	18,80	2,197
18,21	3,504			28,23	2,843	18,81	2,171
18,22	3,395			18,33	2,836	18,855	2,179
				18,445	2,924	18,885	2,157
				18,465	2,810	18,97	2,142
				18,52	2,752		

пилляры (рис. 1 вместе с пунктирной частью). Последовательным перемещением крана *A* из положения *I* в положение *II* смесь передавливалась последовательно из резервуара *2* в резервуар *1*. Полученные результаты представлены в табл. 3 и рис. 3. Можно отметить полное совпадение кривых, что показывает независимость положения максимумов на кривых вязкости в области критических концентраций и температур от диаметра капилляра вискозиметров.

Обсуждение результатов

Измерения вязкости смесей триэтиламин — вода различных концентраций показали (рис. 2), что самое образование и возрастание величины

Таблица 3

Система триэтиламин — вода

Концентрация смеси 9,15 мол. % триэтиламина

t°C $\Delta t = \pm 0{,}005$°C	Время течения для части вискозиметра с константой $k_1 = 2{,}22 \cdot 10^{-3}$	Время течения для части вискозиметра с константой $k_2 = 18{,}14 \cdot 10^{-3}$	Вязкость η_{k_1}	Вязкость η_{k_2}
15,15	37 мин. 42,4 сек.	4 мин. 36,4 сек.	4,622	4,634
16,2	35 мин. 55,0 сек.	4 мин. 23,8 сек.	4,405	4,415
17,0	34 мин. 40,4 сек.	4 мин. 14,0 сек.	4,240	4,251
17,55	34 мин. 02,8 сек.	4 мин. 10,0 сек.	4,166	4,171
17,83	34 мин. 00,0 сек.	4 мин. 09,8 сек.	4,161	4,163
17,98	34 мин. 07,8 сек.	4 мин. 11,2 сек.	4,183	4,178
18,12	34 мин. 57,8 сек.	4 мин. 16,8 сек.	4,275	4,278
18,155	35 мин. 37,2 сек.	4 мин. 21,8 сек.	4,358	4,358
18,20	38 мин. 01,2 сек.	4 мин. 40,2 сек.	4,649	4,652
18,215	34 мин. 00 сек.	4 мин. 23,6 сек.	4,178	4,160

максимума вязкости на политермах происходит постепенно и непрерывно по мере приближения к критической концентрации (примерно 9 мол.% триэтиламина), при которой величина максимума достигает наибольшего значения.

Затем, по мере удаления от нее также постепенно и непрерывно происходит уменьшение величины максимума вязкости до полного его исчезновения. Вместе с тем кривые *4*, *5*, *6*, *7* рис. 2, давая резкий максимум вязкости, обнаруживают и критическую опалесценцию, т. е. релеевское рассеяние, которое характеризуется двойным цветом — желтым проходящим и голубым рассеянным. При приближении к критической температуре одновременно с возрастанием вязкости изменяется и интенсивность опалесценции от легкого пожелтения к более глубоким оранжевато-красным тонам. Для критической концентрации при критической температуре максимуму вязкости отвечает красновато-коричневый цвет опалесценции. Для этих кривых только при уменьшении вязкости при переходе через максимальное значение критическая опалесценция заменяется вначале побурением, а затем молочным помутнением (последние точки на кривых после максимума).

Для кривых же *1*, *2*, *3*, *8* и *9* рис. 2 система сразу от полной прозрачности переходит к молочному помутнению, минуя область критической опалесценции. Переход от кривых, обнаруживающих опалесценцию, к кривым, для которых она отсутствует, происходит постепенно и непрерывно в том смысле, что наблюдаемая опалесценция (так же как и сопутствующий ей максимум вязкости), постепенно уменьшаются в интенсивности до полного исчезновения. При этом опалесценция исчезает гораздо раньше, чем максимумы вязкости, т. е. вязкость является более чувствительным индикатором для характеристики критических явлений. Так как вязкость является непрерывной функцией дисперсности, а оптические свойства резко изменяются при достижении частицами размеров порядка длины световой волны, удобно разделить область критических концентраций смесей на две части:

1) критическую, где обнаруживаются и опалесценция, и острые λ-образные максимумы вязкости, и

2) предкритическую, где отсутствует опалесценция, но еще наблюдаются пологие максимумы вязкости.

Кривые критической области концентраций соответствуют микродисперсным системам с сильно развитой микрогетерогенностью, тогда как кривые предкритической области являются естественно-дисперсными системами обычного типа.

В микродисперсных системах, в отличие от дисперсных, образуются временные молекулярные группировки без оформленных граничных поверхностей. Поэтому критическое растворение смесей, с которым связаны аномалии вязкости, обнаруживает не молочную мутность, а опалесценцию, т. е. обычное молекулярное рассеяние, неизменное во времени и зависящее только от температуры смеси (для смесей критического состава). Когда же

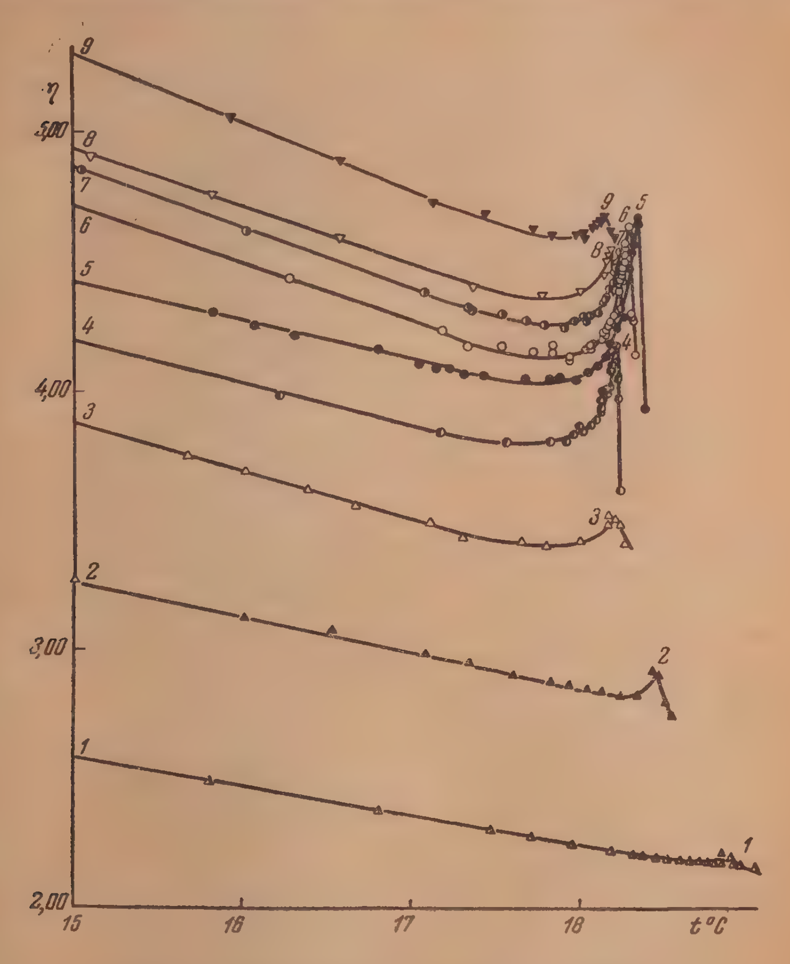


Рис. 2. Кривые температурной зависимости вязкости для смесей триэтиламин — вода различных концентраций триэтиламина: 1 — 3,07 мол. %; 2 — 2,44 мол. %; 3 — 5,88 мол. %; 4 — 7,12 мол. %; 5 — 8,4 мол %; 6 — 9,32 мол. %; 7 — 10,1 мол %; 8 — 11,47 мол%; 9 — 13,14 мол.%

появляется критический туман, благодаря возрастанию в размерах образующихся групп и возникновению оформленных поверхностей, и микродисперсная система превращается в обычную дисперсную, все аномалии постепенно исчезают.

На последних мы здесь подробно останавливаться не будем, заметим только, что имеющиеся данные по вязкости эмульсий [13] подтверждают существование максимума вязкости, соответствующего обращению эмульсий. Поэтому на основании полученных нами результатов можно утверждать, что для каждой из смесей области критических концентраций при соответствующих критических температурах действительно происходит

обращение образовавшейся микродисперсной системы. Собственно критической точке соответствует наибольший по величине из максимумов вязкости.

Рассмотрим теперь ход вязкости и ее температурной производной в зависимости от температуры для критической области концентраций. Все эти кривые могут быть разбиты на три области: нормальную, предкритическую и собственно критическую.

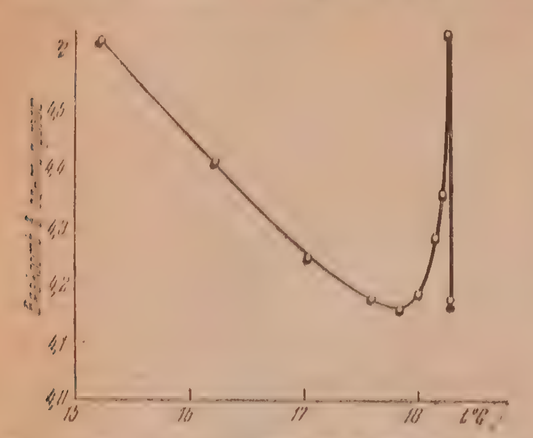


Рис. 3. ○ — значения вязкости смеси для части вискозиметра с константой K_1; ● — значения вязкости смеси для части вискозиметра с константой K_2

В нормальной области существует близкая к линейной зависимость вязкости от температуры, что соответствует почти постоянному значению температурной производной (рис. 4); в предкритической области, охватывающей 1—2 °C, — постепенное увеличение вязкости и ее температурной производной; и, наконец, в критической области резкое увеличение и перемену знака температурного коэффициента, причем величина температурного интервала собственно критической области на каждой из кривых не превышает 0,03—0,07° C.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Очевидно, что области на кривых $\eta - t$, которым соответствует начало подъема $\frac{\partial\eta}{\partial t}$, являются теми областями, где начинаются изменения в структуре — это области перехода системы в микрогетерогенное состояние. Возрастание самой вязкости и ее температурной производной в собственно критической области показывает развитие микрогетерогенности, причем здесь мы имеем дело с устойчивыми величинами в том смысле, что окончательная величина вязкости достигается быстро и затем сохраняется неизменной. Максимум вязкости и разрыв ее производной означают обращение получившейся дисперсной системы. На этой стадии критического состояния происходит наибольшее изменение в структуре, что связано с наблюдаемыми временными запаздываниями в установлении устойчивых максимальных значений вязкости.

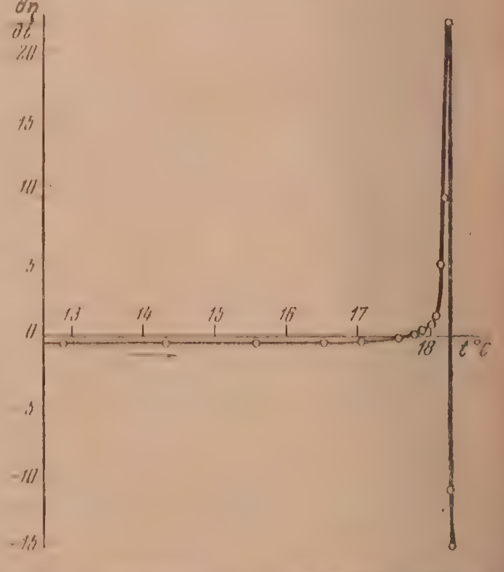


Рис. 4. Температурная зависимость производной вязкости по температуре для одной из кривых области критических концентраций (C = 9,32 мол. % триэтиламина)

При переходе вязкости через максимальное ее значение полная обратимость явлений, которая наблюдалась в предкритической и собственно критической областях, нарушается полем тяготения. В этой части крити

ческой области уменьшение вязкости и перемена знака $\frac{\partial \eta}{\partial t}$ указывают на постепенный переход образующихся макрофаз в однородное состояние.

Кроме того, нужно отметить, что при измерении вязкости в критической области происходят своеобразные «переохлаждения» или «перегревы» системы, так как критическая температура, соответствующая максимуму вязкости, смещается и соответственно расширяется критическая область (рис. 5). Подобные явления, связанные с временными запаздываниями, а также явления «переохлаждения» или «перегрева» наблюдались при переходе проводников в сверхпроводящее состояние [14, 15], где они объяснялись влиянием поверхностного натяжения на поверхности раздела сверхпроводящей и нормальной фаз.

В настоящем случае это едва ли может иметь место, поскольку поверхностного натяжения для микродисперсной системы не существует: временные образующиеся молекулярные группировки не имеют граничной поверхности в том смысле, как это понимается при определении фазы, для них ни энтропия, ни обобщенные координаты (объем и т. д.) не испытывают скачка при переходе через граничную поверхность, а изменяются непрерывно. Поэтому явления «перегрева» и «переохлаждения» в двойных жидких системах в критической области связаны с изменяющейся величиной молекулярных взаимодействий в системе, обуславливающих растущую микрогетерогенность. При критических условиях (концентрации, температуры) осуществляется максимально возможная для данной системы микрогетерогенность, которая уже при незначительных отклонениях от этих условий становится энергетически невыгодной, вследствие чего и происходит внезапное слияние молекулярных агрегатов и образование обычной дисперсной системы. Отсюда становится понятным и существование критической области концентраций, в которой наблюдаются максимумы вязкости различной величины (при различных температурах): чем ближе концентрация к критической, тем большая микрогетерогенность при соответствующей температуре может в ней развиться (чему соответствует и больший максимум вязкости).

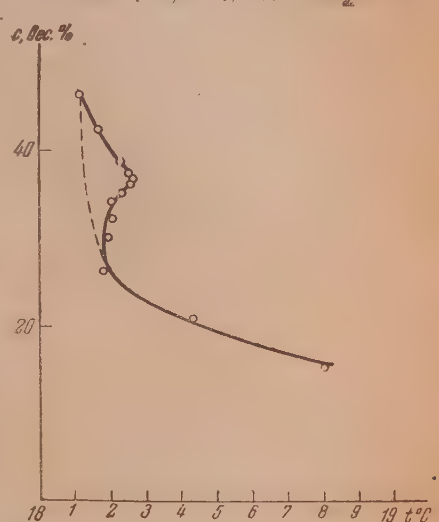


Рис. 5. Смещение температуры, отвечающей максимуму вязкости, при изменении состава системы: триэтиламин — вода

Полученные нами результаты позволяют определить протяженность критической области по концентрациям и температурам для системы триэтиламин — вода: аномальные эффекты возрастания вязкости наблюдаются в концентрационном интервале от 3,07 до 13,14 мол. % триэтиламина и в температурных интервалах, не превышающих 1° С.

В литературе имеется ряд работ [16, 17], содержащих классификацию фазовых переходов на основании остроты и величины максимумов теплоемкости или других вторых производных термодинамических потенциалов. Приводимые в этой работе данные показывают, что процесс возникновения и роста максимума вязкости является совершенно непрерывным. Без сомнения, то же самое должно наблюдаться и для теплоемкости, хотя опубликованные данные [18, 19] недостаточны для такого заключения. Поэтому можно утверждать, что все наблюденные до этого времени экстремумы различного характера не представляют собой каких-либо принци-

пиально новых случаев фазовых переходов, а являются указаниями на различные стадии развития микрогетерогенности, которые мы в первой работе этой серии [1] назвали ложными λ-точками.

Таким образом, на основании результатов, полученных на системах нитробензол — гексан и триэтиламин — вода, можно уже сделать заключение, что эффект возрастания вязкости для двойных частично несмешивающихся жидкостей в критической области обуславливается не спецификой рассматриваемых веществ, а возникающей микрогетерогенностью.

В зависимости же от индивидуальных свойств рассматриваемой системы это явление проявляется более или менее резко, в больших или меньших температурных и концентрационных интервалах, что связано с величиной молекулярных взаимодействий в данных системах.

В заключение, наконец, отметим, что имеющиеся данные по аномальному поглощению ультразвуковых волн в критической области двойных жидких систем [20, 21] могут быть поняты, если принять во внимание возникающую микрогетерогенность и связанный с ней эффект возрастания вязкости, который может быть очень велик.

Так, в случае системы триэтиламин — вода вязкость возрастает более чем в 12 раз, по сравнению с вязкостью триэтиламина при этих температурах и почти в 5 раз по сравнению с вязкостью воды.

Выводы

1. Определена вязкость систем нитробензол — гексан и триэтиламин — вода при критических температурах и концентрациях и близких к ним. Измерения производились через температурные интервалы до 0,01° C при максимальной точности термостатирования ±0,005° C.

2. Для обеих систем на критических политермах обнаружены резкие максимумы вязкости. По мере удаления от критической концентрации величина максимума уменьшается, а соответствующая ему температура сдвигается.

3. Полученные результаты указывают, согласно с ранее высказанными предположениями, на существование критической области, имеющей конечную протяженность как в отношении температур, так и концентраций.

4. Объяснение изменения вязкости, а также оптических свойств смесей связывается с первичным процесссом образования дисперсной системы — возникновением и развитием микрогетерогенности, которая достигает максимума при обращении системы. Для смеси критической концентрации при соответствующей критической температуре осуществляется наибольшая микрогетерогенность.

5. Полученные результаты позволяют сделать заключение, что все существующие деления фазовых переходов II рода по типам не представляют собой принципиально новых случаев фазовых переходов, а обусловлены различными стадиями развития микрогетрогенности.

6. Наблюденные максимумы поглощения ультразвуковых волн в критической области смешения двух жидкостей могут быть поняты, если принять во внимание возникающую микрогетерогенность и обусловленный ею эффект возрастания вязкости.

7. Полученные результаты, так же как и данные по исследованию теплоемкости двойных жидких систем в критической области, подтверждают основное положение теории о тождественности фазовых переходов II рода и критических явлений.

Академия Наук СССР
Институт общей и неорганической химии
Москва

Поступила
13.III.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 21, 1461, 1947.
2. В. К. Семенченко, Вестн. Моск. ун-та., 11, 103, 1948.
3. В. К. Семенченко, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 19, 26, 1949.
4. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 25, 121, 1951.
5. Во. Оствальд, Введение в современную коллоидную химию, И-во Всехимпром, 1931.
6. В. К. Семенченко, и Е. Л. Зорина, ДАН, 23, 331, 1950.
7. I. Friedländer, Zs. phys. Chem., 38, 435, 1901.
8. Rothmund, Zs. phys. Chem., 63, 54, 1908.
9. Mondain-Mondal u. Quiquerer, Bull. Chim. 12, 380, 6, 1945.
10. Drapier, Acad. Roy de Belgyue, 621, Bull. de la classe des sciences, 1911.
11. Z. Szajranska, Bull. Inter. Acad. Polonica, Class sci. Math. Nat. (A) 19, 110, 1935.
12. O. Kimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 2, 57, 1936.
13. I. B. Parko u. H. Graham, Journ. Chem. Soc., 1214, 1933.
14. А. Мешковский, А. Шальников, ЖЭТФ, 17, 851, 1947.
15. А. А. Галкин, Я. С. Кан и Б. Г. Лазарев, ЖЭТФ, 20, 1950.
16. Zype, Phys. Rev., 69, 652, 1946.
17. F. Joffray, Ann. de Phys., 3, 6—136, 1948.
18. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Журн. физ. химии, 25, 362, 1951.
19. К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич, Журн. физ. химии, 25, 1469, 1951.
20. И. Г. Михайлов, Распространение ультразвуковых волн в жидкостях, Изд-во Л.— М., 1949, стр. 81—82.
21. Ата Бердыев, Кандидатская диссертация. Автореферат, Москва, МГУ, 1951.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРИ-β-ХЛОРВИНИЛДИХЛОРСТИБИНОВ

Ю. Т. Стручков, А. И. Китайгородский, Т. Л. Хоцянова

Три-β-хлорвинилдихлорстибины $(ClCH = CH)_3SbCl_2$ принадлежат к числу так называемых квази-комплексных соединений [1], исследование структуры которых представляет несомненный интерес. А. Е. Борисовым [2] были синтезированы два продукта, соответствующие по составу вышенаписанной формуле. Продукт (I) с т. пл. 93—94° ($d_{20}^{20} = 1{,}9289$) на основании ряда данных считается транс-транс-транс-изомером; продукт (II) с. т. пл. 61—62° ($d_{20}^{20} = 1{,}9148$) — цис-цис-цис-изомером. Ниже излагаются результаты рентгеноструктурного анализа кристаллов обоих изомеров *.

Транс-транс-транс-три-β-хлорвинилдихлорстибин (I)

Кристаллы, пригодные для исследования, получены медленным испарением насыщенного раствора в смеси спирта и петролейного эфира (кристаллизация из чисто спиртового раствора дает худшие результаты). Габитус: длинные тонкие иглы без концевых граней (иногда наблюдаются шероховатые площадки, приблизительно перпендикулярные оси иглы) или столбики длиною до 10 мм. Отчетливо выявлены шесть граней зоны оси b (ось иглы): пинакоид a {100} — пара граней средней ширины; пинакоид c {001} — пара широких граней; пинакоид m $\{10\bar{1}\}$ — пара узких граней; $\angle ac = \beta = 101°50' \pm 0°10'$, $\angle am = 57°50'$, $\angle mc = 44°00'$.

Кристаллы бесцветны и малопрозрачны, грани обычно шероховатые. Кристаллы не сублимируются при комнатной температуре и устойчивы на воздухе. Действие рентгеновых лучей приводит к помутнению и окрашиванию в зеленый или коричневый цвет (это явление наблюдается и в случае других квази-комплексных соединений).

Рентгенографическое исследование проводилось на медном излучении; наилучшие рентгенограммы получаются при вращении вокруг оси b. Размеры элементарной ячейки и пространственная группа определены по рентгенограммам качания и камеры для фотографирования обратной решетки КФОР (развертки 0-й и 1-й слоевых линий при вращении вокруг оси b). Результаты таковы: $a = 20{,}82 \pm 0{,}07$ Å; $b = 6{,}99 \pm 0{,}04$ Å; $c = 17{,}23 \pm 0{,}08$ Å; $\beta = 101°50' \pm 0°10'$; систематические погашения отражений типа hkl при $h + k \neq 2n$, типа $h0l$ при $h \neq 2n$ и $l \neq 2n$ и типа $0k0$ при $k \neq 2n$ указывают на пространственную группу $C_{2h}^6 - C2/c$. Объем элементарной ячейки $V = 2454$ Å^3; число молекул в ячейке $Z = 7{,}62$ (8); $d_{выч} = 2{,}03$; коэффициент поглощения для λ Cu — K_α равен 638 см$^{-1}$ (вычислено); собственный объем молекулы $V_0 = 230$ Å^3; коэффициент упаковки $k = 0{,}75$ [3].

Наиболее целесообразным в качестве первого шага исследования является построение проекций F^2-ряда и F-ряда на грань ac. Интенсивности отражений типа F_{h0l} оценивались визуально (при помощи марок почернения) по рентгенограмме, полученной на камере для фотографирования обратной решетки (КФОР). При пересчете интенсивностей в струк-

* Авторы считают своим долгом выразить благодарность А. Е. Борисову за предоставление препаратов для исследования.

турные факторы F_{h0l}^2 учитывался только угловой фактор (для уменьшения влияния поглощения снимались только самые мелкие кристаллы).

В проекции на грань ac периоды вдоль осей a и c уменьшаются вдвое. Все ряды строились для этой уменьшенной плоской ячейки ($a' = a/2$, $c' = c/2$). Приводимые ниже координаты атомов также относятся к этой уменьшенной ячейке. Проекция F^2-ряда на грань ac построена по 117 значащим членам. Всего рентгенограмма КФОР охватывает около 150 отражений, но часть

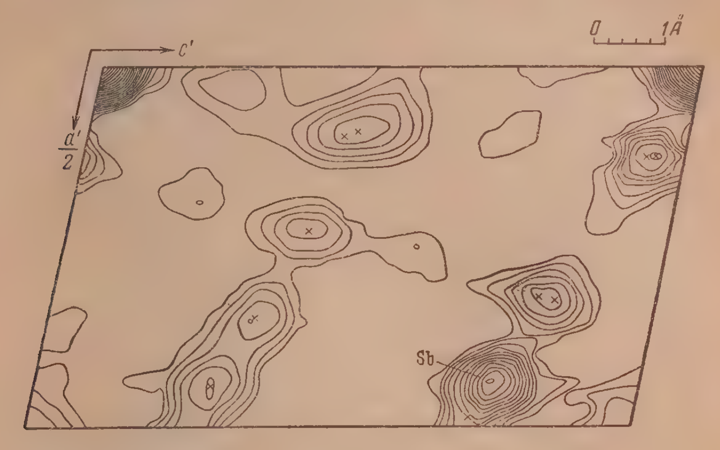


Рис. 1. Проекция F^2-ряда на грань ac для кристалла (I). Sb — максимум Sb — Sb; «теоретические» положения максимумов Sb — Cl обозначены крестиками

из них очень слаба. Как и обычно, при построении рядов нами учитывались лишь члены с $F^2 \geqslant 2$ (если принять максимальное значение F^2 за 100). По симметрии указанная проекция относится к плоской группе C_2^{I} и характеризуется следующими максимумами (при наличии в общем положении двух атомов r и s):

«Вес» максимума	Координаты максимума
Z_r^2	$2x_r;\ 2z_r$
$2Z_rZ_s$	$\begin{cases} x_r + x_s;\ z_r + z_s \\ x_r - x_s;\ z_r - z_s \end{cases}$

В опытном ряде можно было ожидать наличия максимума Sb — Sb и десяти в полтора раза более низких максимумов Sb — Cl. Построенная нами проекция F^2-ряда изображена на рис. 1. Наиболее высокий максимум соответствует вектору Sb — Sb. Координаты атома Sb по этому ряду таковы: $x = 0{,}219$; $z = 0{,}375$. Для уточнения координат максимумов здесь и в дальнейшем использовался метод А. И. Китайгородского [4]. Эта проекция F^2-ряда не дала возможности определить координаты атомов Cl (прежде всего потому, что число максимумов средней высоты равно 8, а не ожидавшемуся 10). Следовательно, имеется наложение максимумов, которое не позволяет точно определить координаты других атомов, кроме Sb. На рис. 1 крестиками отмечены «теоретические» положения максимумов Sb — Cl, найденные на основании построения проекции F-ряда.

Учитывая только атом Sb, мы рассчитали знаки всех структурных амплитуд F_{h0l} и построили первый вариант проекции F-ряда. Здесь и в дальнейшем для построения использовались все (135) значащие структурные амплитуды. Этот вариант отчетливо выявил атом Sb и еще шесть максимумов с высотами 128, 147, 118, 78, 75 и 60. Два последних максимума

были разрешены хуже остальных (связаны мостиком). Первые четыре максимума были приписаны четырем атомам Cl; пятый атом Cl мог быть с равным правом помещен в один из оставшихся. Поэтому знаки структурных амплитуд были уточнены с учетом атома Sb и четырех атомов Cl (атомные кривые здесь и в дальнейшем считались параллельными). Координаты атомов, определенные на основании первого и последующих вариантов, сведены в табл. 1. Второй вариант F-ряда дал заметное улучшение; высоты максимумов, соответствующих атомам Cl, несколько выравнялись (204, 138, 172 и 104), а главное, резко изменилось соотношение высот двух нерасшифрованных ранее максимумов (89 и 26). Таким образом, второй вариант

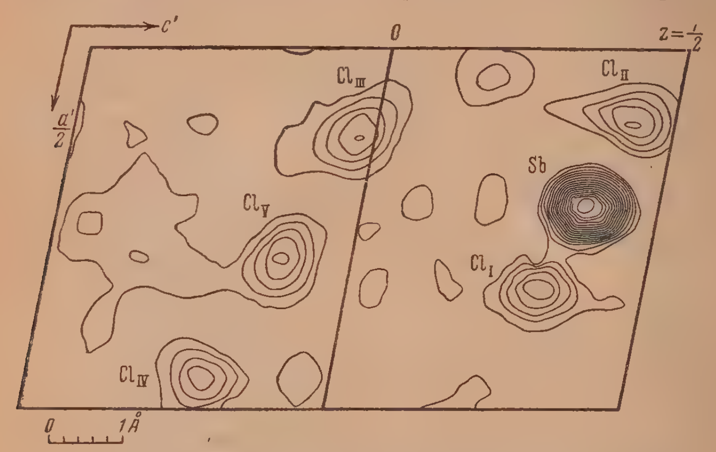


Рис. 2. Проекция ряда электронной плотности для кристалла (I). Масштаб электронной плотности произволен

проекции F-ряда отчетливо выявил уже все тяжелые атомы. Затем, пытаясь выявить легкие атомы (углерод), мы построили еще три проекции F-ряда, каждый раз пересчитывая знаки с учетом координат атома Sb и пяти атомов Cl. Дальнейшие приближения смысла не имели, так как при переходе от четвертого варианта к пятому изменили знак только три очень небольших F_{h0l}. Эти попытки, однако, оказались безуспешными; атомы углерода, повидимому, удастся обнаружить только построением трехмерных рядов, обладающих к тому же лучшей сходимостью (переход на молибденовое излучение). Окончательный (пятый) вариант проекции F-ряда на грань ac представлен на рис. 2. Соотношение высот максимумов здесь таково (значения даны в произвольных единицах):

$$\mathrm{Sb} - 674;\quad \mathrm{Cl_I} - 195;\quad \mathrm{Cl_{II}} - 169;\quad \mathrm{Cl_{III}} - 164;\quad \mathrm{Cl_{IV}} - 139;\quad \mathrm{Cl_V} - 171$$

Окончательные значения координат тяжелых атомов были использованы для расчета теоретических значений структурных амплитуд. Наилучшее совпадение $F_{\text{изм.}}$ и $F_{\text{выч.}}$ было достигнуто при введении изотропной температурной поправки $e^{-B\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2}$ с $B = 2$. f-кривые Sb и Cl считались параллельными; при расчете в качестве стандартной была взята табличная f-кривая для Cl. Сравнение вычисленных и опытных структурных амплитуд показывает, что совпадение их является достаточно хорошим:

$$\Delta = \frac{\Sigma\,|F_{\text{изм}} - F_{\text{выч}}|}{\Sigma\,|F_{\text{изм}}|} = 0{,}37.$$

Отдельные резкие расхождения обусловлены, повидимому, пренебрежением при расчете атомами углерода.

Таблица 1

Координаты атомов (указана точность интерполирования)

	x						z					
	F^2-ряд	I-й F-ряд	II-й F-ряд	III-й F-ряд	IV-й F-ряд	V-й F-ряд	F^2-ряд	I-й F-ряд	II-й F-ряд	III-й F-ряд	IV-й F-ряд	V-й F-ряд
Sb	0,219 ± ± 0,003	0,2185 ± ± 0,006	0,2185 ± ± 0,0004	0,2167 ± ± 0,0010	0,2167 ± ± 0,0006	0,2167 ± ± 0,0005	0,375 ± ± 0,002	0,3775 ± ± 0,0012	0,3775 ± ± 0,0009	0,3796 ± ± 0,0010	0,3796 ± ± 0,0010	0,3796 ± ± 0,0008
Cl_{I}	—	0,337 ± ± 0,002	0,337 ± ± 0,002	0,340 ± ± 0,001	0,334 ± ± 0,001	0,333 ± ± 0,002	—	0,340 ± ± 0,001	0,340 ± ± 0,002	0,331 ± ± 0,001	0,329 ± ± 0,000	0,328 ± ± 0,001
Cl_{II}	—	0,099 ± ± 0,002	0,099 ± ± 0,003	0,098 ± ± 0,001	0,098 ± ± 0,002	0,098 ± ± 0,001	—	0,429 ± ± 0,002	0,429 ± ± 0,001	0,429 ± ± 0,000	0,433 ± ± 0,005	0,428 ± ± 0,001
Cl_{III}	—	0,128 ± ± 0,001	0,128 ± ± 0,001	0,125 ± ± 0,000	0,125 ± ± 0,001	0,122 ± ± 0,000	—	−0,028 ± ± 0,001	−0,028 ± ± 0,001	−0,028 ± ± 0,000	−0,026 ± ± 0,002	−0,026 ± ± 0,001
Cl_{IV}	—	0,449 ± ± 0,000	0,449 ± ± 0,002	0,452 ± ± 0,001	0,458 ± ± 0,001	0,459 ± ± 0,001	—	−0,203 ± ± 0,002	−0,203 ± ± 0,001	−0,207 ± ± 0,002	−0,203 ± ± 0,001	−0,201 ± ± 0,000
Cl_{V}	—	—	0,298 ± ± 0,003	0,293 ± ± 0,002	0,294 ± ± 0,001	0,293 ± ± 0,002	—	—	−0,112 ± ± 0,001	−0,114 ± ± 0,000	−0,111 ± ± 0,000	−0,111 ± ± 0,001

Уже эта предварительная часть исследования позволяет придти к некоторым выводам. Как показывает рис. 3, атомы Cl_I, Sb и Cl_{II} располагаются почти точно на одной прямой, причем расстояние Sb — Cl_I практически равно расстоянию Sb — Cl_{II}. Это показывает, что атом Sb в данном случае имеет валентную конфигурацию тригональной бипирамиды (в полной аналогии с другими соединениями пятивалентной сурьмы). Разность расстояний Sb—Cl_I и Sb—Cl_{II}, равная 0,05Å, является, по нашему мнению, мерой точности данного исследования. В настоящее время мы продолжаем исследование этой кристаллической структуры с целью выяснения всех деталей строения молекулы.

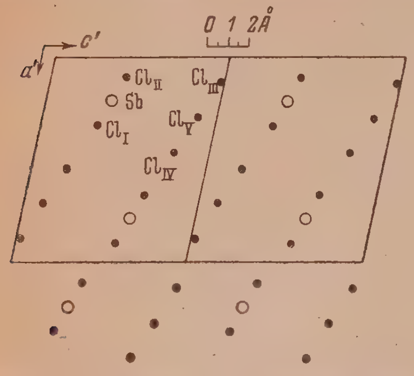


Рис. 3. Кристалл (I). Расположение тяжелых атомов в проекции

Цис-цис-цис-три-β-хлорвинилдихлорстибин (II)

Кристаллы, полученные из раствора в смеси петролейного эфира и спирта, представляют собой уплощенные столбики или вытянутые шестиугольные пластинки. Довольно легко удается вырастить кристаллы размером до 10—15 мм. Типичный кристалл изображен на рис. 4. Результаты гониометрических измерений (табл. 2) указывают на принадлежность кристаллов к ромбической системе, но не позволяют произвести выбор кристаллического класса.

Таблица 2

Гониометрия кристаллов (II)

№ грани	Символ	ρ (± 0°10′)	φ (± 0°10′)	Примечания
1	*c*	90°00′	0°00′	Прямоугольная грань средней ширины
2	*p*	90°″	34°12′	Широкая прямоугольная грань
3	*m*	90°″	53°33′	Узкая прямоугольная грань
4	*a*	90°″	90°00′	Очень узкая прямоугольная грань
5	*m*	90°″	126°27′	
6	*p*	90°″	145°48′	
7	*c*	90°″	180°00′	
8	*p*	90°″	214°12′	
9	*m*	90°″	233°33′	
10	*a*	90°″	270°00′	
11	*m*	90°″	306°27′	
12	*p*	90°″	325°48′	
13	*n*	23°25′	90°00′	Треугольная несовершенная грань
14	*n*	156°35′	90°00′	
15	*n*	23°25′	270°00′	
16	*n*	156°35′	270°00′	

Таким образом, установлено наличие следующих простых форм: пинакоидов *c* {001} и *a* {100} и ромбических призм *m* {101}, *p* {102} и *n* {110}.

Рентгенографическое исследование кристаллов проведено на излучении Cu — K_α. Длительное воздействие рентгеновых лучей вызывает помутне-

ние и окрашивание, а затем и разложение кристаллов. Были сняты рентгенограммы качания (вокруг осей a, b и c) и две рентгенограммы КФОР (развертки нулевой и первой слоевых линий при вращении вокруг оси b).

Параметры элементарной ячейки таковы: $a = 15{,}96 \pm 0{,}11$ Å; $b = 6{,}98 \pm \pm 0{,}03$ Å; $c = 21{,}92 \pm 0{,}28$ Å; $V = 2440$ Å^3; μ^*_l для $\lambda\, \mathrm{Cu} - K_\alpha = 623$ см$^{-1}$ (по вычислению); $Z = 7{,}5$ (8); $V_0 = 220$ Å^3; $k = 0{,}72$.

Систематические погашения отражений типа hol при $l \neq 2n$ и типа okl при $k \neq 2n$ приводят к двум возможным пространственным группам $Pbcm\,(V_h^{11})$ и $Pbc\,(C_{2v}^5)$. Кроме того, имеется еще псевдоось 2_1 [100], так как из отражений типа hoo присутствует только пятый порядок (весьма слабое пятно).

По интенсивностям отражений типа hol были найдены структурные факторы F_{hol}^2. Фактор поглощения не учитывался, интенсивности оценивались визуально (марки почернения) по рентгенограмме КФОР.

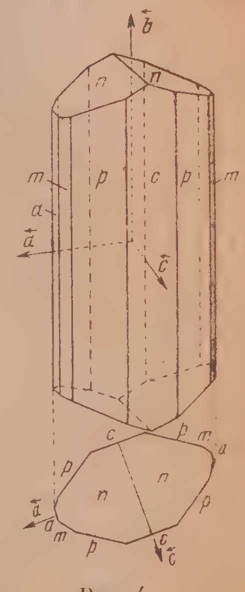


Рис. 4

Для выяснения структуры кристалла мы прибегли прежде всего к построению проекции F^2-ряда на грань ac. В проекции на эту плоскость период по оси c уменьшается вдвое. Поэтому эта и другие проекции рядов на грань ac строились для уменьшенной ячейки ($c' = c/2$). Рентгенограммой КФОР было охвачено около 140 отражений, но интенсивность многих из них была очень мала или равна нулю. Поэтому ряд имел 82 значащих члена. При построении этого ряда мы пренебрегли отражением 500, т. е. приняли псевдосимметрию за истинную симметрию. Указанная проекция F^2-ряда позволяет произвести выбор пространственной группы. Действительно, при учете псевдосимметрии расположение атомов в проекции ac относится в случае V_h^{11} к плоской группе C_{2v}^{I}, а в случае C_{2v}^5 — к плоской группе C_{2v}^{III} [6]. Без учета псевдосимметрии имеем соответственно плоские группы C_{2v}^{I} и C_s^{I} F^2-ряды, соответствующие этим плоским группам, различаются по своему характеру, т. е. позволяют сделать однозначный выбор плоской группы для проекции ac, а для нашего случая и выбор пространственной группы.

При учете псевдосимметрии плоская ячейка проекции содержит в общем положении один атом Sb. Приступая к расшифровке F^2-ряда мы интересовались прежде всего самыми высокими максимумами, считая, что они обусловлены векторами Sb — Sb. На построенной проекции F^2-ряда имеется пять больших максимумов:

1) высотой 160 в положении $x \cong 0{,}31$; $z = 0$;
2) » 110 » » $x = 0{,}500$; $z \cong 0{,}28$;
3) » 250 » » $x = 0{,}500$; $z \cong 0{,}43$;
4) » 110 » » $x \cong 0{,}18$; $z \cong 0{,}43$;
5) » 150 » » $x = 0{,}000$, $z \cong 0{,}15$.

В то же время плоской группе C_{2v}^{III} при наличии в общем положении одного атома соответствует F^2-ряд с максимумами:

а) $2x + 1/2; 0$ двойной,
б) $1/2;\ \ z$ » ,
в) $2x;\ \ 2z$ одинарный.

Нетрудно видеть, что расшифровка ряда в предположении эквивалентности 1) и *а*), 3) и *б*); 4) и *в*) является вполне естественной, если удастся объяснить происхождение максимумов 2) и 5). После построения проекции F-ряда, выявившей все атомы хлора, стало очевидно, что эти «побочные» максимумы обусловлены рядом равных векторов Sb — Cl. Кроме того, этим же объясняется неправильное соотношение высот максимумов Sb — Sb (максимумы 3) и 4) «усилены» векторами Sb — Cl). Таким образом, кристаллы (II) относятся к пространственной группе C_{2v}^5, причем в элементарной ячейке находятся две кристаллографически неэквивалентные молекулы, связанных псевдоосью симметрии 2_1 [100].

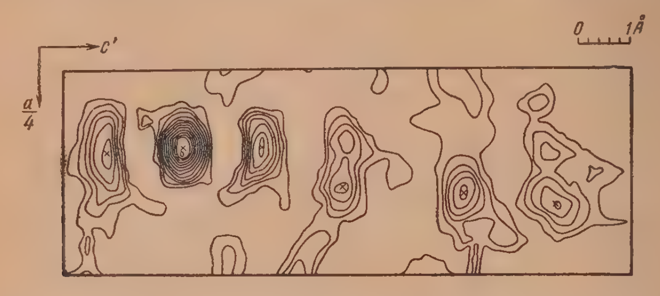


Рис. 5. Проекция ряда электронной плотности для кристалла (II). Масштаб электронной плотности произволен

Выбор пространственной группы можно было бы сделать и согласно правилу органической кристаллохимии; группа C_{2v}^5 принадлежит к числу плотных, а V_h^{11} не принадлежит [5].

Координаты атома Sb на основании проекции F^2-ряда имеют следующие значения, $x = 0{,}093$ (одинарный максимум 0,092; двойной 0,094); $z = 0{,}213$ (одинарный максимум 0,214; двойной 0,213). Для уточнения координат максимумов применялся интерполяционный метод А. И. Китайгородского. Учитывая только атом Sb и попрежнему считая псевдосимметрию за истинную симметрию (плоская группа C_{2v}^{III}), мы определили знаки всех структурных амплитуд F_{h0l} и построили проекцию F-ряда на грань *ас*. При построении ряда учитывались все отражения с $|F| \geqslant 2$ (если принять $|F|_{\text{макс}} = 100$), число которых составляло 110. Уже этот первый несовершенный вариант выявил помимо атома Sb все пять атомов Cl (рис. 5). Координаты тяжелых атомов на основании этой проекции имеют следующие значения:

	x	z
Sb	0,0955	0,2138
Cl_I	0,102	0,076
Cl_{II}	0,096	0,352
Cl_{III}	0,143	0,494
Cl_{IV}	0,152	0,710
Cl_{IV}	0,165	0,872

Несовершенство этого ряда заключается прежде всего в наличии нескольких сильных побочных максимумов. Однако уже и здесь атомы Cl_I, Cl_I и Sb лежат примерно на одной прямой, и, кроме того, расстояние Sb — Cl близко к расстоянию Sb — Cl_{II} (найденное расположение тяжелых атомов в проекции *ас* показано на рис. 6).

Атомы Cl_{III}, Cl_{IV} и Cl_V также расположены примерно на одной прямой. Это приводит к слиянию ряда максимумов в проекции F^2-ряда, чем, в частности, объясняется появление двух «составных» максимумов, сравни-

мых по высоте с максимумами Sb — Sb и «усиление» двух максимумов Sb — Sb.

Мы отказались от расчета последующих приближений как с учетом псевдосимметрии, так и с отказом от этого предположения. Следует заметить, что если не предполагать псевдосимметрии, проекция *ac* должна описываться плоской группой C_s^I, т. е. построение рядов требует учета фаз F_{h0l}. Прежде чем продолжать исследование, необходимо установить, насколько полной является псевдосимметрия. Поэтому мы предполагаем перейти на излучение λ Mo, так как это не только улучшит сходимость ряда, но и позволит более точно определить интенсивности отражений (значительно уменьшит влияние поглощения). Последнее же обстоятельство в данном случае имеет решающее значение (допустимость учета псевдосимметрии).

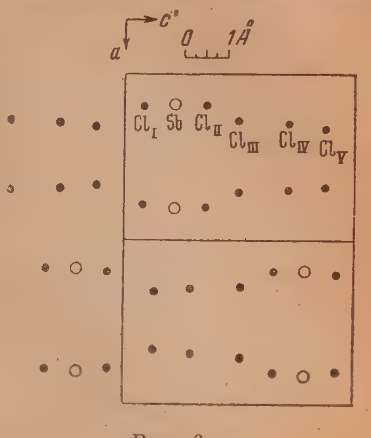


Рис. 6

Во всяком случае некоторая аналогия кристаллических структур обоих изомеров (например равенство параметров *b*) позволяет надеяться на полное выяснение всех кристаллохимических деталей.

Выводы

1. Излагаются предварительные результаты рентгенографического исследования транс-транс-транс-(I) и цис-цис-цис-(II) изомеров три-β-хлорвинилдихлорстибина.

Определены размеры элементарных ячеек и пространственные группы:

	a	*b*	*c*	β	*z*	Пр. гр.
(I)	20,82	6,99	17,23	101°50′	8	*C2/c*
(II)	15,96	6,98	21,92	—	8	*Pbc*

2. По проекциям F^2- и F-ряда на грань *ac* установлены *x* и *z* координаты атомов сурьмы и хлора в обеих кристаллических структурах.

3. Полученные результаты указывают на некоторую аналогию обеих структур, что, вероятно, значительно облегчит дальнейшее исследование.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
19. III.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Е. Борисов, Юбилейный сборник АН СССР, 658, 1947.
2. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 251, 1945.
3. А. И. Китайгородский, Acta physicochim 22, 309, 1947.
4. А. И. Китайгородский, Журнал техн. физики, 17, вып. 9, стр. 1003, 1947.
5. А. И. Китайгородский, ДАН, 58, № 1, 81, 1947.
6. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Гостехиздат, 1950.

КИНЕТИКА СИНТЕЗА АММИАКА В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.

В. Д. Лившиц и И. П. Сидоров

В предыдущей статье [1] были приведены кинетические данные, полученные при изучении процесса синтеза аммиака в изотермических условиях при температурах от 425 до 500° С и давлении 300 атм.

В этой статье мы приводим результаты изучения кинетики синтеза аммиака при различных давлениях от 10 до 500 атм., температуре 500° С и объемных скоростях от 30 000 до 120 000 час$^{-1}$ на чистой азото-водородной смеси стехиометрического состава в колонке синтеза, конструкция которой была описана ранее [1].

Имеющиеся в литературе данные очень противоречивы. По данным Эммета и Каммера [2] константы скорости реакции, рассчитанные по уравнению М. И. Темкина и В. А. Пыжева, с увеличением давления падают. В. А. Ройтер [3], пересчитавший данные М. Т. Русова и Т. В. Заболоцкого [4], по уравнению М. И. Темкина и В. М. Пыжева нашел, что с ростом давления значения констант увеличиваются.

Приводимые нами данные отличаются от имеющихся в литературе тем, что они получены в строго изотермических условиях. В табл. 1 приведены полученные нами значения выхода аммиака при различных давлениях и объемных скоростях.

Таблица 1

Содержание аммиака на выходе в объемных процентах при температуре 500° С в зависимости от объемной скорости на выходе V_z.

V_z, час$^{-1}$	Давление в атм.					
	10	100	200	300	400	500
30000	1,04	7,40	13,20	18,20	22,0	—
60000	0,88	5,76	10,20	14,60	17,10	19,50
90000	0,77	4,83	8,30	11,47	14,20	15,55
120000	0,66	4,20	7,40	9,47	12,25	13,55

Из данных табл. 1 были рассчитаны константы скорости реакции k по уравнению М. И. Темкина и В. М. Пыжева [5]

$$k = P^{0,5} V_z (1 + z) I(z), \tag{1}$$

здесь z — молярная доля аммиака на выходе, V_z — объемная скорость на выходе, P — общее давление, $I(z)$ определяется уравнением:

$$I(z) = \int_0^z \frac{z(1-z)^{1,5} dz}{(1+z)^3 [L^2 (1-z)^4 - z^2]}. \tag{2}$$

L — величина, пропорциональная константе равновесия K, и определяется значением равновесного выхода z_p

$$L=\frac{z_p}{(1-z_p)^2}\,. \tag{3}$$

Для вычисления $I\,(z)$ использовалось приближенное уравнение, предложенное М. И. Темкиным [6]. Величины L вычислялись из значений равновесных выходов, приведенных в табл. 2. Эти величины заимствованы из книги Кэртиса [7]. Недостающие значения получены интерполяцией.

Таблица 2

$t°$ C	P, атм.					
	10	100	200	300	400	500
500	1,2	10,6	19,0	26,4	31,6	36,8

Результаты вычислений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Константы скорости реакции при различных давлениях. Температура 500° C

V_g, час$^{-1}$	P, атм. $k\cdot10^{-4}$					
	10	100	200	300	400	500
30000	6,17	6,13	6,20	4,91	—	—
60000	6,80	6,80	5,57	5,72	4,45	3,70
90000	7,05	6,80	5,32	5,32	4,66	3,35
120000	6,40	6,70	5,21	5,21	4,63	3,74
Среднее значение $K\cdot10^{-4}$	6,60	6,60	5,60	5,34	4,58	3,60

Как видно из табл. 3, константы при каждом давлении при изменении объемной скорости приблизительно постоянны. При увеличении давления выше 100 атм. константы падают. Вывод первоначального уравнения М. И. Темкина и В. М. Пыжева предполагает, что газы подчиняются законам идеального состояния, и не учитывает других эффектов, имеющих значение при высоких давлениях.

При высоких давлениях, когда, как известно, газы не следуют законам идеального состояния, в уравнение для скорости синтеза аммиака должны быть введены соответствующие поправки. Кроме того, должно быть учтено влияние давления на адсорбцию, установленное И. Р. Кричевским и Р. С. Кальварской [8], и влияние давления на константы скорости. Этот вопрос детально разобран в статье М. И. Темкина [6]. Им было показано, что в уравнение для скорости процесса при высоких давлениях, в отличие от уравнения для низких давлений, должен быть введен множитель

$e^{-\frac{(\overline{v}_a-\alpha\overline{v}_s)p}{RT}}$, а парциальные давления заменены летучестями. В этом множителе: $\overline{v}_s$ — парциальный молярный объем адсорбированного азота, $\overline{v}_a$ — парциальный молярный объем для активного комплекса при адсорбции азота; α — постоянная. Для нашего катализатора $\alpha = {}^1/_2$.

Таким образом, скорость суммарного процесса ω выражается уравнением:

$$\omega = \left\{ k_1^0 p^*_{N_2} \left[\frac{(p^*_{H_2})^3}{(p^*_{NH_3})^2} \right] - k_2^0 \left[\frac{(p^*_{NH_3})^2}{(p^*_{H_2})^3} \right]^{1-\alpha} \right\} e^{-\frac{(\overline{v}_a-\alpha\overline{v}_s)p}{RT}}, \tag{5}$$

где $p^*_{N_2}$, $p^*_{H_2}$ и $p^*_{NH_3}$ — летучести азота, водорода и аммиака в газовой фазе. P—общее давление.

В этом уравнении k_1^0 и k_2^0 не зависят от давления и совпадают с величинами констант скорости синтеза и распада аммиака k_1 и k_2, вычисленным из данных при низких давлениях. Удобно вычислять величины k_1^0, пропорциональные k_2^0. Для этого служит уравнение

$$k = k^0 e^{-\frac{(\overline{v}_a-\alpha\overline{v}_s)p}{RT}} \cdot \left(\frac{\gamma^2_{NH_3}}{\gamma^2_{H_2}} \right)^{1-\alpha}. \tag{6}$$

В этом уравнении γ_{HN_3} и γ_{H_2} — коэффициенты активности NH_3 и H_2; величины k определяются из уравнения (1); величины k^0, в отличие от k, не должны зависеть от давления. Значения γ_{NH_3} были найдены при помощи графиков Ньютона [9] для 500° С, а значения γ_{H_2} взяты из данных, полученных Я. С. Казарновским и А. М. Розеном. Следуя М. И. Темкину, мы приняли $\overline{v}_a = {}^1/_2$, $\overline{v}_s = 13{,}5$ см³ [6].

В табл. 4 приведены значения γ_{NH_3} и γ_{H_2}, использованные при расчетах, и значения множителя, характеризующего изменения k с давлением для 500° С.

Таблица 4

p, атм.	γ_{NH_3}	γ_{H_2}	$e^{-\frac{(\overline{v}_a - {}^1/_2\overline{v}_s)P}{RT}} \cdot \frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma^{1,5}_{H_2}}$	$k \cdot 10^{-4}$	$k^0 \cdot 10^{-4}$
10	0,998	1,00	0,996	6,60	6,60
100	0,97	1,027	0,927	6,60	7,08
200	0,95	1,056	0,799	5,60	6,97
300	0,93	1,086	0,767	5,34	6,93
400	0,91	1,117	0,705	4,58	6,45
500	0,91	1,148	0,654	3,60	5,50

При помощи значений множителя из табл. 4 получены величины k^0, приведенные в той же таблице.

Как видно из табл. 4, эти величины значительно более постоянны, чем величины k. Таким образом, значение $\overline{v}_a - {}^1/_2\ \overline{v}_s = 13{,}5$ см³ позволяет удовлетворительно передать зависимость k от давления.

Из приведенных данных можно заключить, что наши экспериментально полученные данные подтверждают уравнение (5) М. И. Темкина в интервале давлений от 10 до 500 атм.

Выводы

1. Изучена кинетика синтеза аммиака при давлениях 10, 100, 200, 300, 400 и 500 атм., объемных скоростях 30 000, 60 000, 90 000, 120 000 час$^{-1}$ и температуре 500° С в строго изотермических условиях.

2. Показано, что константы скорости k, рассчитанные при помощи уравнения М. И. Темкина и В. М. Пыжева (в форме, применимой для низких давлений), падают при увеличении давления.

Зависимость k от давления согласуются с теоретическими уравнениями для кинетики синтеза аммиака при высоких давлениях, предложенными М. И. Темкиным. Пересчитанные с учетом эффекта давления значения констант k обнаруживают удовлетворительное постоянство при изменении давления.

Москва

Поступила
26. III. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Сидоров, В. Д. Лившиц, Журн. физ. химии, **21**, 1177, 1947.
2. Emmett and Kummer, Ind. Eng. Chem., **35**, 644, 1943.
3. В. А. Ройтер, Журн. физ. химии, **14**, 1229, 1940.
4. М. Т. Русов и Т. В. Заболоцкий. Бюллетень ГИА, февраль, 1941.
5. М. И. Темкин, В. М. Пыжев, Журн. физ. химии, **13**, 851, 1939.
6. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, **11**, 1312, 1938.
7. Кэртис, Связанный азот, ОНТИ, Госхимтехиздат, 1934.
8. И. Р. Кричевский и Р. С. Кальварская, Журн. физ. химии, **14**, 748, 1940.
9. Newitt and Dodge, Ind. Eng. Chem., **27**, 577, 1935; Newitt, Ind. Eng. Chem., **27**, 302, 1935.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ КОРРОЗИОННОЙ УСТАЛОСТИ СТАЛИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. В. Рябченков

По современным воззрениям процесс корррозии металлов в водных растворах электролитов рассматривается как процесс электрохимический. Материальный эффект коррозии определяется в основном за счет деятельности коррозионных элементов. Работами школы Г. В. Акимова [1] на основании непосредственных электрохимических измерений на реальных микроэлементах показано хорошее соответствие между балансом работы микроэлементов и коррозией, определяемой по потере веса. Возникновение коррозионных элементов при взаимодействии металла и среды может вызываться многими причинами. Основные причины этого явления связаны, во-первых, с неоднородностью металлической фазы, обусловленной гетерогенностью и структурными особенностями металла, и неоднородностью защитных пленок на его поверхности; во-вторых, с неоднородностью жидкой фазы, обусловленной различием в концентрации как собственных ионов металла в электролите, так и ионов растворенного вещества и газов, особенно, кислорода; в-третьих, с неоднородностью внешних условий.

Практические наблюдения показывают, что в условиях одновременного воздействия коррозионной среды и переменных напряжений сплошная или местная коррозия переходит в форму трещин. В зависимости от частоты циклов действующих напряжений эти трещины имеют внутрикристаллитный, смешанный или межкристаллитный характер. Причины столь неблагоприятного распределения коррозии на металле, подверженном напряжению или деформации, до настоящего времени остаются невыясненными. Имеются большие основания предполагать, что местная сосредоточенность коррозии, переходящая в коррозионно-усталостные трещины, связана с влиянием напряжений на электродный потенциал металла.

В условиях коррозионной усталости отдельные участки поверхности металла в силу многих причин могут испытывать очень высокие напряжения. Под действием этих напряжений металл, повидимому, имеет более низкую работу выхода, и ион металла может легче покинуть решетку металла; иначе говоря, легче может быть разорвана металлическая связь, а также легче разрушается защитная окисная пленка [2]. Поэтому электродные потенциалы этих участков поверхности металла должны быть более низкими, или, другими словами, эти участки под действием напряжений становятся анодами микропар.

Целью настоящего исследования являлось обоснование электрохимического механизма коррозионной усталости стали. Для этого было проведено систематическое изучение электродных потенциалов в зависимости от величины и характера напряжения, а также исследование разности потенциалов и силы тока коррозионной пары, возникающей от действия циклически повторяющихся напряжений.

Изменение электродного потенциала, вызываемое напряжениями

Методика экспериментов

Для изучения электродных потенциалов стали под напряжением был изготовлен специальный прибор, общий вид которого с электрической схемой приведен на рис. 1. Прибор рассчитан на испытание образцов диаметром 4 мм и длиной 250 мм. Он позволяет создавать изгиб образца; при этом усилия на образец передаются таким образом, что наибольший

изгиб и, следовательно, максимальные напряжения получаются посредине образца. Характер напряжения можно изменять поворотом образца вокруг собственной оси. Когда участок находится на внешней стороне изогнутого образца, он испытывает растягивающие напряжения. При повороте образца на 180° этот же участок занимает внутреннюю сторону изогнутого образца и испытывает сжимающие напряжения. Величина стрелы прогиба может изменяться в пределах от 0 до 20 мм. Прогиб до стрелы 7 мм на отожженных образцах стали 45 соответствует напряжениям области упругой деформации. Более высокие прогибы отвечают напряжениям области пластической деформации.

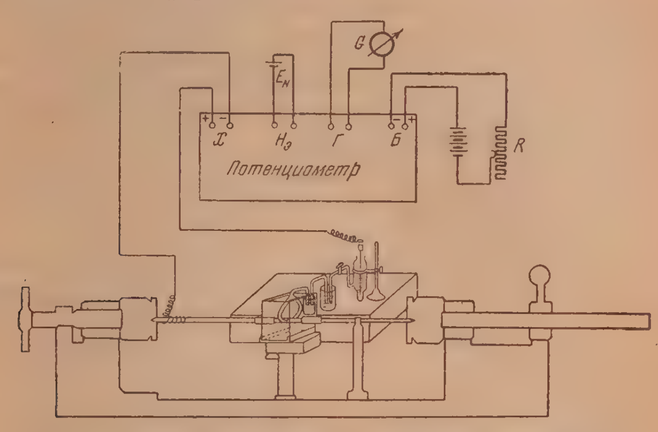


Рис. 1. Схема установки для измерения электродных потенциалов стали при постоянных и переменных напряжениях

Вычисление напряжения (σ) по известной стреле прогиба (f) может быть произведено для области упругой деформации по формуле $\sigma = \frac{\pi^2 d \varepsilon f}{2l^2}$, где f — стрела прогиба, ε — модуль упругости, d — диаметр образца, l — длина образца.

В качестве объекта исследования была выбрана конструкционная сталь марки 45 следующего химического состава (в процентах): С — 0,47; Mn — 0,75; Si — 0,28; S — 0,026; P — 0,030.

Образцы, изготовленные из проволоки диаметром 4 мм, полировались и для выравнивания структуры и снятия внутренних напряжений отжигались в вакууме при температуре 900° в течение 2 час. Поверхность отожженных образцов была светлой и не имела видимых признаков окисления. Измерение электродного потенциала прозводилось посредине образца на участке, представляющем собой узенькую полоску размером 1 × 10 мм, расположенную параллельно оси образца. Вся остальная поверхность образца покрывалась бакелитовым лаком. Непокрытый участок образца за 24 часа до испытания зачищался бархатной шкуркой, обезжиривался ацетоном и протирался фильтровальной бумагой, смоченной спиртом.

В приборе образец изгибался с таким расчетом, чтобы испытуемый участок получил сжимающие напряжения. При этом изгиб образца сопровождался перемещением ванночки по металлической пластинке со шкалой, позволяющей определить стрелу прогиба. Сразу же после изгиба образца в ванночку наливался раствор и измерялся электродный потенциал при сжатии. Через 30 сек. образец поворачивался на 180° вокруг собственной оси. Благодаря этому испытуемый учаток, занимавший ранее внутреннюю сторону изогнутого образца и, следовательно, претерпевавший напряжения сжатия, теперь занимал наружную сторону и испытывал растягивающие напряжения. Вслед за растяжением измерялся электродный потенциал. Далее цикл испытаний повторялся. Потенциалы измерялись (и везде далее

приводятся в диаграммах) по отношению к насыщенному каломельному электроду, имеющему потенциал, по отношению к нормальному водородному равный 0,241 V. Определение электродных потенциалов стали под напряжением производилось в следующих средах: 1) 3% растворе NaCl и 2) в растворе 40 мг/л NaCl + 500 мг/л $K_2Cr_2O_7$.

Результаты измерений электродных потенциалов в 3% растворе хлористого натрия

Результаты измерений электродных потенциалов в зависимости от величины знакопеременного напряжения (стрелы прогиба: 3, 13 и 18 мм) приведены на рис. 2. Ход кривых время — потенциал и их расположение отчетливо показывают, что с увеличением стрелы прогиба (напряжения) скорость разблагораживания (смещение потенциалов в область отрицательных значений) заметно возрастает.

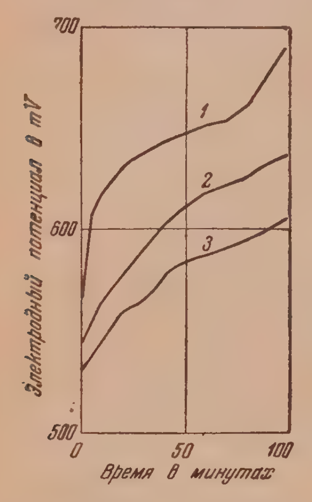


Рис. 2. Изменение электродного потенциала во времени стали 45 при переменных напряжениях для разных стрел прогиба в 3% растворе NaCl. *1* — стрела прогиба 18 мм; *2* — стрела прогиба 13 мм; *3* — стрела прогиба 3 мм

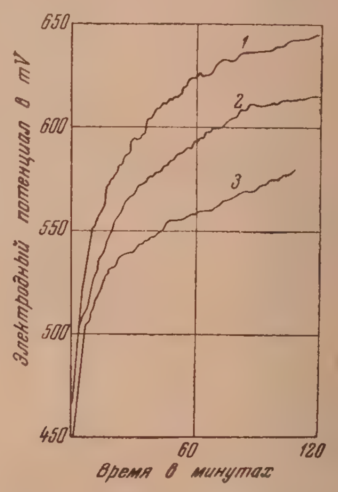


Рис. 3. Изменение электродного потенциала во времени стали 45. *1* — при пульсирующем напряжении растяжения; *2* — при пульсирующем напряжении сжатия (стрела прогиба 13 мм) и *3* — без напряжения в 3% растворе NaCl

Через 100 мин. от начала опыта образцы со стрелами прогиба 13 и 18 мм имели электродный потенциал соответственно на 32 и 86 mV отрицательнее по сравнению с потенциалом образца, испытанного при стреле прогиба 3 мм. Начальные значения потенциалов также зависят от напряжения. Для стрел прогиба 3, 13, 18 мм они соответственно равны —530, —545, —567 mV. Разница в значениях электродных потенциалов образцов с различными стрелами прогиба не уменьшается со временем, а, наоборот, имеет определенную тенденцию к увеличению.

Для выяснения зависимости электродного потенциала от характера напряжений были проведены опыты, в которых в течение каждой минуты по одному разу производились замеры потенциала в состоянии сжатия и растяжения одного и того же участка. Эти опыты показали, что в области пластической деформации (стрела прогиба 13 мм) растягивающие напряжения быстрее понижают электродный потенциал по сравнению со сжимающими напряжениями. Максимальная разность потенциалов достигала 30 mV. Однако разность потенциалов между положением сжатия и поло-

жением растяжения уменьшается со временем и через 3 часа становится равной нулю.

Чтобы оценить влияние растягивающих и сжимающих напряжений при изгибе на электродный потенциал стали, была поставлена еще серия опытов, в которых потенциал измерялся при пульсирующем напряжении растяжения и пульсирующем напряжении сжатия. Образец в этом случае изгибался до стрелы прогиба 13 мм и вновь выпрямлялся. При напряжении сжатия испытуемый участок занимал внутреннюю дугу, а при напряжении растяжения он занимал наружную дугу деформированного образца. Испытания эти производились на отдельных, для каждого вида напряжений, образцах.

На рис. 3 приведены кривые время — потенциал, построенные по результатам измерений потенциалов при пульсирующих напряжениях (от нуля до максимума). Растягивающие напряжения, как это видно из сопоставления кривых, в большей степени понижают потенциал, чем аналогичные по величине напряжения сжатия. Различное влияние растягивающих и сжимающих напряжений на электродный потенциал связано, вероятно, с двумя причинами. Во-первых, растягивающие напряжения быстрее разрушают защитную окисную пленку на поверхности металла и этим самым обуславливают большую скорость в разблагораживании электродного потенциала. Во-вторых, растягивающие напряжения, способствуя раскрытию пор, микротрещинок и других слабых участков поверхности металла, создают эффективные концентрации напряжений с более отрицательным электродным потенциалом.

Влияние постоянных напряжений на электродный потенциал характеризуется тем, что они вызывают весьма быстрое смещение в сторону отрицательного потенциала только в начальный период испытаний (15—20 мин.); после чего потенциал изменяется незначительно, тогда как изменение потенциала образца под действием переменных напряжений происходит на протяжении почти всего опыта. Установившееся значение потенциала для образца с переменным напряжением оказалось на 70 mV отрицательнее, чем потенциал образца при постоянном напряжении.

Результаты измерений электродных потенциалов в растворе 40 мг/л NaCl + 500 мг/л $K_2Cr_2O_7$

На изменение электродного потенциала оказывает большое влияние разрушение защитной окисной пленки. В условиях коррозионной усталости эта пленка может разрушаться вследствие действия двух факторов. С одной стороны, она разрушается за счет воздействия коррозионной среды. Особенно этому способствуют Cl-ионы, которые легко проникают через защитную пленку. С другой стороны, защитная пленка механически разрушается от переменных напряжений. Поэтому оказалось весьма целесообразным производить измерения потенциалов в растворе с меньшей концентрацией хлор-ионов в присутствии пассиватора. В качестве такой среды был выбран водный раствор, содержащий 40 мг/л NaCl + +500 мг/л $K_2Cr_2O_7$.

Известно, что бихромат калия обладает замечательным свойством резко снижать скорость коррозии почти всех металлов. Работами Н. Д. Томашова [3], Г. В. Акимова и М. Л. Розенфельда [4] впервые показано, что бихромат калия, не являясь катодным деполяризатором, пассивирует анодные участки и тем самым вызывает заметное снижение коррозии.

Благодаря пассивированию поверхности происходит резкое повышение потенциала. Наоборот, разрушение пассивной пленки должно приводить к резкому понижению электродного потенциала. Для того чтобы определить, в какой мере пассивная пленка разрушается от знакопеременных напряжений, были произведены измерения электродных потенциалов образцов с различными стрелами прогиба. Полученные результаты приведены на рис. 4 в виде кривых время — потенциал; они показывают замет-

ное повышение скорости разблагораживания потенциала по мере увеличения напряжения. Для стрелы прогиба 13 мм в первую же минуту опыта потенциал образца исключительно резко (скачком) понизился на —0,234V.

Такое резкое изменение электродного потенциала безусловно связано с разрушением пассивной пленки за счет напряжений, соответствующих области пластической деформации. Но даже сравнительно невысокие переменные напряжения, отвечающие области упругой деформации, тоже заметно разрушают пассивную пленку, вследствие чего электродный потенциал и в этом случае значительно разблагораживается.

Результаты проведенных опытов позволяют сделать следующие выводы:

1. Знакопеременные напряжения заметно понижают электродный потенциал стали. При этом с увеличением напряжения (стрелы прогиба) возрастает скорость разблагораживания потенциала и величина его достигает более низких значений.

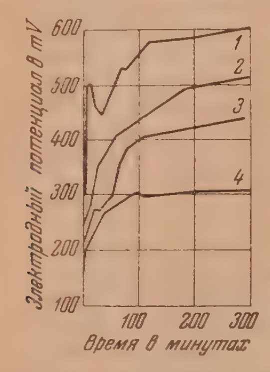


Рис. 4. Изменение электродного потенциала во времени стали 45 при переменных напряжениях в растворе 40 мг/л NaCl + 500 мг/л $K_2Cr_2O_7$; *1*— стрела прогиба 13 мм; *2* — стрела прогиба 7 мм; *3*—стрела прогиба 3 мм; *4*—стрела прогиба 0 мм

2. Пульсирующие напряжения также понижают потенциал. Установлено, что понижение потенциала наиболее сильно происходит при растягивающих пульсирующих напряжениях.

3. В коррозионной среде с низкой концентрацией хлор-ионов в присутствии бихромата калия переменные напряжения особенно сильно понижают электродный потенциал, главным образом за счет разрушения пассивной пленки. С увеличением напряжения как в области упругой, так и в области пластической деформации разблагораживание потенциала усиливается.

Электрохимические исследования при коррозионно-усталостных испытаниях

Работа пары $Fe_{\sigma_0} - Fe_{\sigma_i}$

На машине конструкции ЦНИИТМАШ [5], специально предназначенной для испытания на коррозионную усталость, было проведено электрохимическое исследование по определению электродных потенциалов и силы тока пары образцов, один из которых подвергался, а другой не подвергался переменным напряжениям. Машина производит переменные изгибающие напряжения с частотой 1450 циклов в минуту. На рис. 5 показана принципиальная схема установки, на которой выполнялось исследование. Образец, не испытывающий напряжение, закреплен непосредственно на усталостном образце при помощи замка, изготовленного из плексигласа. Между собой образцы не имеют электрического контакта до введения в ванночку электролита. Соединяющий образцы замок находится над раствором. В процессе испытания образец без напряжения воспринимает вибрацию усталостного образца, вследствие чего раствор около поверхности образцов перемешивается в одинаковой степени. Все остальные факторы, могущие влиять на величину электродного потенциала, как то: концентрация раствора, его температура и др., при этой методике

поддерживались одинаковыми для этой пары образцов. Сами образцы изготовлялись из одного и того же нормализованного прутка стали 45 с тщательной полировкой участков, на которых измерялись электродные потенциалы. Вся остальная поверхность образцов покрывалась бакелитовым лаком с последующей тепловой обработкой для его полимеризации.

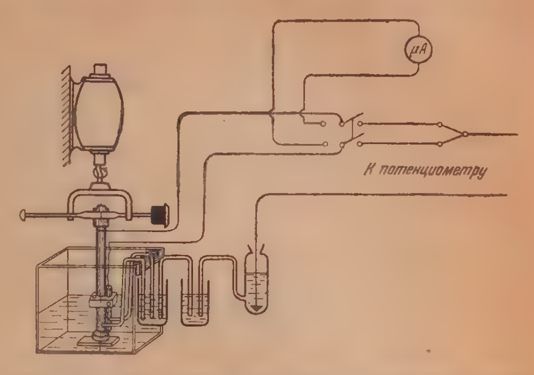


Рис. 5. Схема установки для измерения электродных потенциалов и силы тока пары ($Fe_{\sigma_0} - Fe_{\sigma_{w}}$) в 3% растворе NaCl

В качестве коррозионной среды был использован 3% раствор хлористого натрия. Электродные потенциалы и сила тока пары измерялись в течение первого часа через каждые 2 мин. В последующий период испытаний измерение производилось через 10—15 мин. По результатам измерений строились кривые время — потенциал для каждого образца отдельно, а также кривая силы тока данной пары. Как правило, все три кривые сопоставлялись на одном графике. На рис. 6, 7 и 8 приведены соответствующие кривые для трех исследованных пар. В каждой из

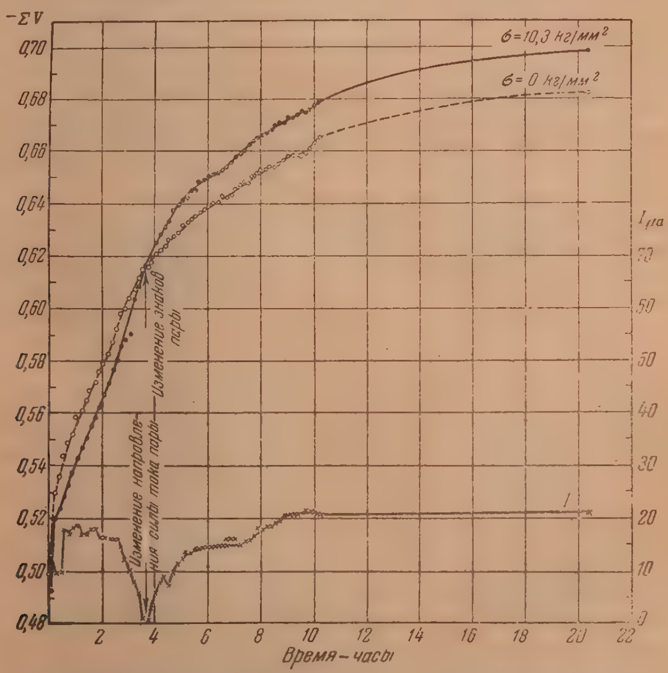


Рис. 6. Изменение потенциалов стали 45 при переменном напряжении (σ=10,3кг/мм²) и без напряжения (σ = 0 кг/мм²) и силы тока этой пары в 3% растворе NaCl

этих трех пар один образец испытывался без напряжения, в то время как другой подвергался знакопеременному напряжению, равному 10,3 кг/мм² (рис. 6); 16,0 кг/мм² (рис. 7) и 23,3 кг/мм² (фиг. 8). Рассмотрение этих кривых дает основание констатировать следующее.

Электродный потенциал образца, испытывающий переменные напряжения, в начальный период имеет значение, несколько более высокое по сравнению с потенциалом ненапряженного образца. Однако сравнительно быстро наступает момент, когда потенциалы образцов выравниваются, и кривые время—потенциал пересекаются. После этого момента происходит более быстрое разблагораживание электродного потенциала образца, испытывающего напряжения. Таким образом, в первый период до пересечения кривых время—потенциал ненапряженный образец является анодом в паре с напряженным образцом. В момент пересечения кривых происходит изменение знаков пары.

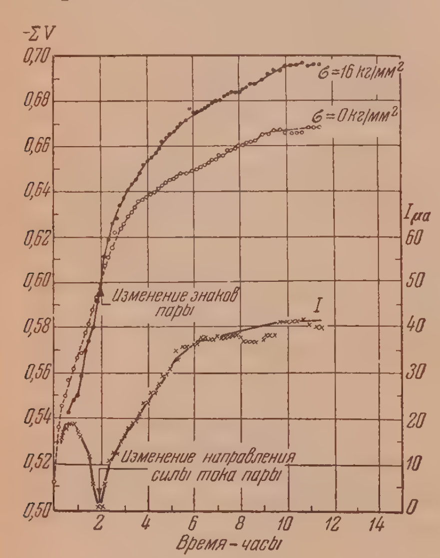


Рис. 7. Изменение потенциалов стали 45 при переменном напряжении ($\sigma = 16$ кг/мм²) и без напряжения ($\sigma = 0$ кг/мм²) и силы тока этой пары в 3% растворе NaCl

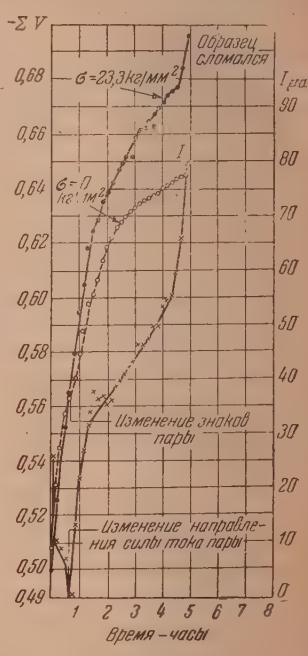


Рис. 8. Изменение потенциалов стали 45 при переменном напряжении ($\sigma = \pm 23{,}3$ кг/мм²) и без напряжения ($\sigma = 0$ кг/мм²) и силы тока этой пары в 3% растворе NaCl

Теперь анодом становится образец, который подвергается переменным напряжениям, а катодом ненапряженный образец. Соответственно этому изменяется и направление силы тока. В точке пересечения кривых время — потенциал (потенциалы образцов равны между собой) сила тока пары равна нулю. Затем в паре появляется ток обратного направления.

Весьма существенным является то, что образец, претерпевающий переменные напряжения, остается анодом этой пары в течение всего остального периода испытаний, пока он не сломается. Разность потенциалов исследованных пар повышается с увеличением напряжения от нагрузки на усталостный образец. Из кривых время—потенциал, приведенных на рис. 6, 7 и 8, видно, что для пар, составленных из ненапряженных образцов с образцами, испытывающими напряжение: $\pm 10{,}3$; $\pm 16{,}0$ и $\pm 23{,}3$ кг/мм², разность потенциалов соответственно достигает: 15, 28 и 50 mV. Понятно, что сила тока пары, являясь функцией разности потенциалов ее, повышается с увеличением этой разности.

В растворе хлористого натрия, в котором проводились все опыты по исследованию поведения коррозионных пар, возникающих за счет нагружения одного из образцов переменным напряжением, скорость коррозии, определяемая эффективностью работы пар, зависит от доступа

кислорода к поверхности корродирующего металла. В связи с этим весьма интересно проследить эффективность работы нашей пары при интенсивном доступе кислорода воздуха к поверхности образцов исследуемой пары. Эффективность работы коррозионной пары определяется той силой тока, которую способна развить данная пара. Для этого был проведен опыт в 3% растворе хлористого натрия. Раствор в непосредственной близости к поверхности исследуемой пары образцов интенсивно перемешивался воздухом от насоса через специальное стеклянное приспособление.

На рис. 9 приведены кривые время—потенциал для образцов пары и кривая, характеризующая силу тока данной пары в условиях интенсивного перемешивания. Сравнивая эти кривые с аналогичными кривыми на рис. 7, полученными в тех же условиях, но без перемешивания раствора воздухом, можно отметить следующее: при перемешивании раствора достигается та же разность потенциалов пары, но рост силы тока пары в этом случае не прекращается, а наоборот, происходит исключительно быстро. Максимальное значение силы тока пары в растворе без перемешивания равняется 42 μA, в том же растворе с перемешиванием она достигает 133 μA, не прекращая своего роста. При перемешивании раствора коррозионная пара, возникающая от переменных напряжений, работает примерно в три раза эффективнее.

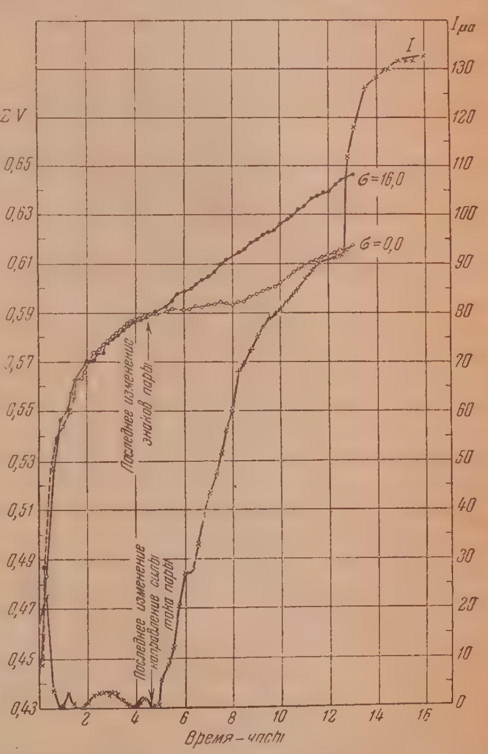


Рис. 9. Изменение электродных потенциалов стали 45 при переменном напряжении ($\sigma = 16{,}0$ кг/мм²) и без напряжения ($\sigma = 0$ кг/мм²) и силы тока этой пары в 3% растворе NaCl с перемешиванием воздухом

На основании полученного результата естественно было предположить, что предел коррозионной выносливости стали должен заметно понижаться от введения кислорода. С целью проверки этого предположения была проведена серия опытов по определению предела коррозионной выносливости стали 45 в растворе 40 мг/л NaCl с различной концентрацией перекиси водорода. Применение перекиси водорода вполне допустимо, так как известно [6], что она при коррозии в нейтральных растворах является таким же катодным деполяризатором, как и кислород воздуха. Одновременно с определением предела коррозионной выносливости в зависимости от концентрации в растворе перекиси водорода измерялась сила тока пары при одном и том же напряжении усталостного образца, равном 17,1 кг/мм². На рис. 10 приведены кривые коррозионной усталости, полученные при коррозионно-усталостных испытаниях в растворах NaCl (40 мг/л) с добавками H_2O_2 в следующих концентрациях: *1* — 0; *2* — 0,005 *N* H_2O_2; *3* — 0,01 *N* H_2O_2; *4* — 0,1 *N* H_2O_2; *5* — 3 *N* H_2O_2 и *6* — 5 *N* H_2O_2. Изменение предела коррозионной выносливости и силы тока пары в зависимости от концентрации в растворе перекиси водорода представлено соответствующими кривыми на рис. 11.

Результаты этих опытов показывают, что наличие в растворе перекиси водорода до концентрации, равной 0,1 N, резко повышает силу тока коррозионной пары и понижает предел коррозионной выносливости стали. С последующим повышением концентрации перекиси водорода сила тока коррозионной пары заметно понижается, а предел коррозионной выносли-

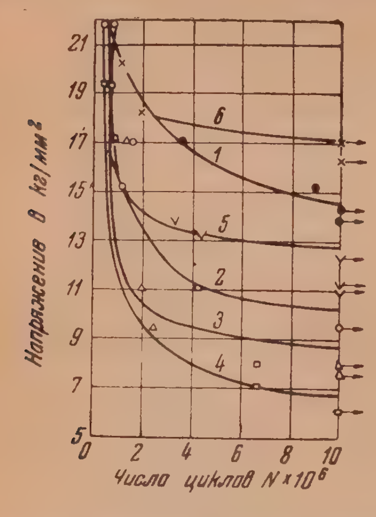


Рис. 10. Кривые коррозионной усталости стали 45, полученные при испытании образцов в растворах: *1* — 40 мг/л NaCl; *2*—40 мг/л NaCl + + 0,05 N H_2O_2; *3* — 40 мг/л NaCl + 0,001 N H_2O_2; *4* — 40 мг/л NaCl + 0,1 N H_2O_2; *5* — 40 мг/л NaCl + +3 N H_2O_2; *6* — 40 мг/л NaCl + 5 N H_2O_2

вости растет. Другими словами, полученные данные обнаруживают непосредственную связь между величиной предела коррозионной выносливости и силой коррозионного тока в паре, возбуждаемой переменными напряжениями.

Перекись водорода, так же как и кислород воздуха, в зависимости от концентрации, может оказывать различное по своему характеру воздействие на металл. До известных концентраций (в нашем случае, до концентрации 0,1 N) она является сильным катодным деполяризатором и, следовательно, усиливает деятельность коррозионных элементов. При более высоких концентрациях перекись водорода начинает уже проявлять роль пассиватора, т. е. замедляет процесс коррозии.

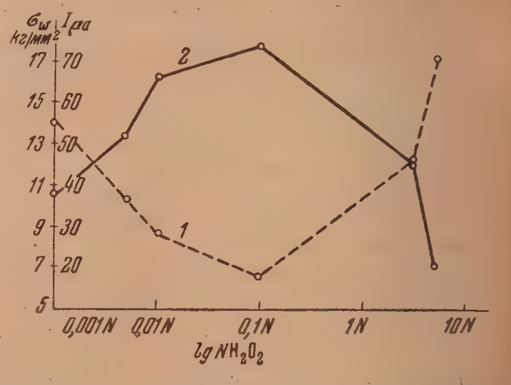


Рис. 11. Изменение *1*— предела коррозионной выносливости стали 45 и *2*—силы тока пары ($Fe_{\sigma_0} - Fe_{\sigma_i}$) в зависимости от концентрации перекиси водорода в растворе 40 мг/л NaCl

Для доказательства того, что разность потенциалов пары возникает только за счет переменных напряжений, был поставлен специальный опыт. В этом опыте осуществлялось выключение машины, на которой производились все коррозионно-усталостные испытания. По результатам проведенного опыта на рис. 12 построены кривые время — потенциал и кривая силы тока пары. Ход кривых время—потенциал показывает, что разность потенциалов в исследуемой паре возникает только за счет напряжений. Снятие напряжений с образца приводит к выравниванию электродных потенциалов пары. Повторное нагружение образца вызывает заметный рост разности потенциалов пары. Этот рост обуславливается главным образом более быстрым разблагораживанием электродного потенциала

образца, испытывающего переменные напряжения. Ход кривой силы тока в общем отражает изменение разности потенциалов исследуемой пары.

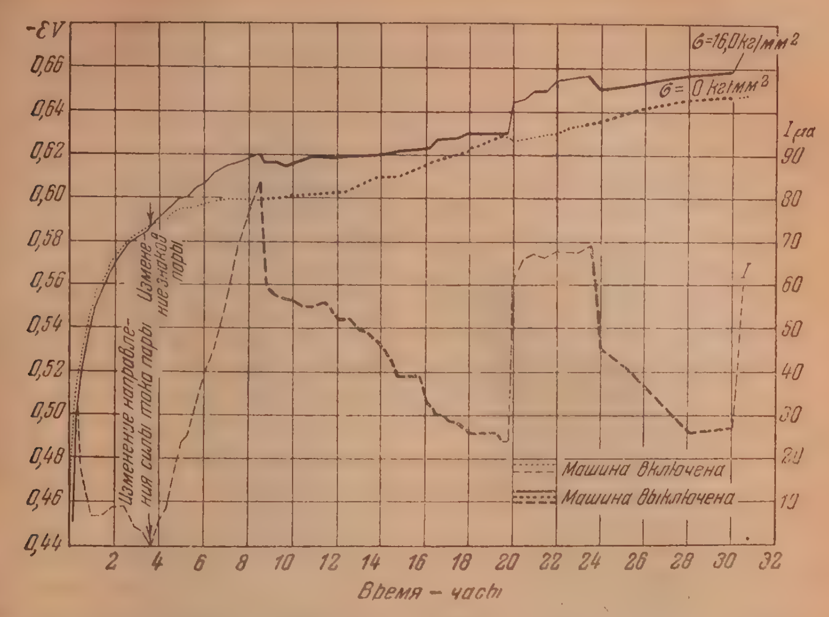


Рис. 12. Изменение электродных потенциалов стали 45 при переменном напряжении (σ = 16,0 кг/мм²) и без напряжения (σ = 0 кг/мм²) и силы тока этой пары в 3% растворе NaCl с перемешиванием раствора воздухом и периодическим выключением машины

Разность потенциалов при концентрации напряжений

Предположение о том, что концентратор напряжения имеет более низкий потенциал и, следовательно, является анодом по отношению к ближайшему соседнему участку поверхности образца, имеет фундаментальное значение для выяснения механизма коррозионной усталости. Однако это предположение до настоящего времени оставалось экспериментально не подтвержденным. Для проверки выдвинутого предположения мы воспользовались микроэлектрохимической методикой, впервые разработанной и успешно примененной в работах школы Г. В. Акимова [7].

Опыты проводились на той же усталостной машине конструкции ЦНИИТМАШ. Образцы, применявшиеся в этом случае, имели концентратор напряжения в виде круговой выточки глубиной 0,4 мм и шириной 0,8 мм. Радиус выточки по дну составлял 0,3 мм.

Потенциалы измерялись на весьма маленьком участке по центру выточки и на участках бортика выточки. Для измерения были применены стеклянные щупы с внутренним диаметром, равным 40 μ. Щуп монтировался в специальном координатнике, укрепленном на стенке ванны. При помощи координатника щуп вводился в выточку до соприкосновения с ее дном. После определения потенциала дна выточки щуп перемещался на бортик выточки и измерялся потенциал на участке бортика. Координатник позволял перемещать щуп в горизонтальном и вертикальном направлениях. Величина перемещения определялась по специальным шкалам с точностью до 5 μ. Внешний вид координатника со щупом и образцом, монтированных в ванночку из плексигласа, дан на фотографии рис. 13.

Определение потенциалов производилось при помощи лампового потенциометра ЛП-3, изготовленного заводом Москип. В качестве коррозионной среды в этих опытах был выбран 0,005 N раствор соляной кислоты. В указанном растворе процесс коррозии стали протекает с медленным выделением водорода и в отличие от нейтральных растворов солей в нем не наблюдается разности потенциалов между дном выточки и бортиком за счет различной аэрации кислородом. Для наших опытов это было важным, т. е. позволяло проследить за разностью потенцаилов, вызываемой только действием переменных напряжений.

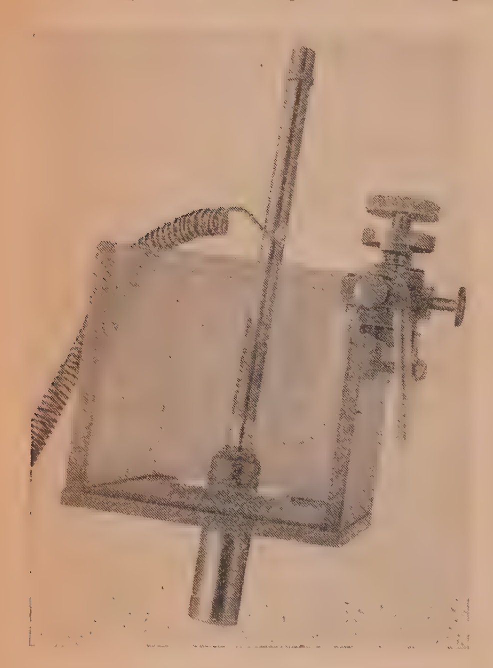


Рис. 13. Фотография образца, щупа и координатника, монтированных с ванной

Изменение электродного потенциала со временем на дне выточки и на ее бортике, полученное при испытании образца на коррозионную усталость при напряжении на выточке, равном 15,4 кг/мм², дано на рис. 14. Кривые, характеризующие изменение потенциала по поверхности образца с концентратором напряжения в разные моменты времени от начала опыта, приведены на рис. 15.

Данные, представленные на рис. 14 и 15, убедительно показывают, что в условиях коррозионной усталости участок, на котором концентрируются напряжения, принимает более низкое значение потенциала, чем участки, смежные с ним. Вследствие этого возникает коррозионный элемент, электродами которого являются: анодом — дно надреза (концентратора напряжения) и катодом — вся остальная поверхность образца, имеющая непосредственное соприкосновение с раствором.

Механизм коррозионной усталости

В целом механизм коррозионной усталости стали представляется следующим. При одновременном воздействии на металл циклически повторяющихся переменных напряжений и коррозионной среды (раствора электролита) коррозия со временем преимущественно сосредоточивается на участках, имеющих концентрацию напряжений. Такими участками могут быть как первоначальные очаги коррозии, так и поверхностные микропоры, трещинки, риски и многие другие ослабленные участки поверхности металла. Вследствие того что переменные напряжения концентрируются на этих участках, происходит более быстрое разблагораживание их электродных потенциалов. Это создает благоприятные условия для преимущественного развития коррозии по участкам концентрации напряжений, которые становятся анодами коррозионных элементов.

По мере углубления коррозионного поражения возрастает концентрация напряжений, в силу чего происходит непрерывное понижение электродного потенциала, увеличивающее разность потенциалов пары и, как следствие, усиливающее проникновение коррозии в глубину металла. Понижение электродного потенциала в этом случае следует рассматривать как облегчение протеканию анодной реакции. Другими словами, повышаю-

щаяся концентрация напряжений делает металл на этих участках более реакционноспособным.

Возрастающая концентрация напряжений сопровождается разгружением соседних участков, что, естественно, уменьшает анодную площадь коррозионных элементов. В результате развивающегося электрохимического процесса коррозии в условиях коррозионной усталости возникают глубокие и сравнительно узкие клинообразные изъязвления, именуемые

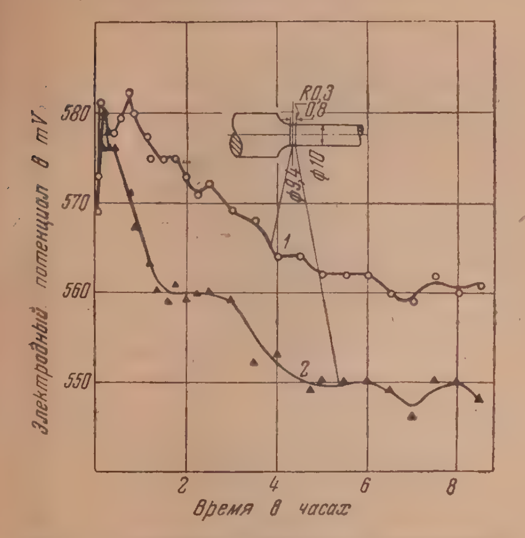


Рис. 14. Изменение электродного потенциала стали 45 в растворе 0,005N HCl при испытании на коррозионную усталость образца с круговой выточкой (σ =15,4 кг/мм^2). *1* — на дне выточки, *2* — на бортике выточки

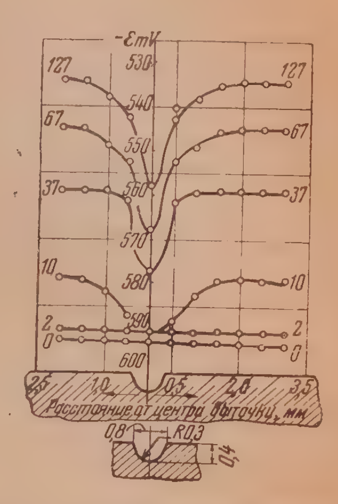


Рис. 15. Распределение потенциалов на поверхности образца с круговой выточкой при испытании на коррозионную усталость в растворе 0,005N HCl. Цифры на кривых означают время в минутах от начала опыта

трещинами коррозионной усталости. Эти трещины при высокой частоте циклов чаще всего имеют внутрикристаллитный характер. При коррозионной усталости, как правило, в зоне максимальных напряжений развивается целое семейство таких трещин, наиболее развитые из которых на последней стадии усталости объединяются в одну зигзагообразную трещину, предопределяющую окончательный излом образца за счет главным образом механических напряжений.

Автор статьи выражает глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР Г. В. Акимову за ценные указания и советы при выполнении настоящей работы.

Выводы

1. Циклически повторяющиеся переменные напряжения заметно понижают электродный потенциал стали. С увеличением напряжения повышается скорость смещения потенциала до более низких значений. Наибольшее снижение электродного потенциала вызывают растягивающие переменные напряжения.

2. Микроэлектрохимической методикой экспериментально установлено возникновение коррозионного элемента за счет разности напряжений от нагрузки на двух соседних участках поверхности металла.

3. Исследована работа двухэлектродного (Fe_{σ_0} — Fe_{σ_i}) коррозионного

элемента в зависимости от напряжения (σ_i). При этом показано, что разность потенциалов и силы тока пары резко увеличивается с повышением напряжения.

4. На основании проведенного исследования сформулирован электрохимический механизм коррозионной усталости стали в растворах электролитов.

Москва

Поступила
31.III.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Голубев и Г. В. Акимов, Сборник работ под редакцией чл.-корр. АН СССР Г. В. Акимова «Исследование в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов», Оборонгиз, 275, 1950.
2. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1945.
3. Н. Д. Томашов, Г. П. Синельщикова и М. А. Веденеева, Журн. физ. химии, **23**, 289, 1949.
4. И. Л. Розенфельд и Г. В. Акимов, ДАН АН СССР, **67**, 667, 879, 1949.
5. И. В. Кудрявцев, Вестн. металлопром., 10—11, 116, 1939.
6. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
7. Г. В. Акимов и А. И. Голубев, Журн. физ. химии, **20**, 303, 1946.

ОКИСНЫЕ ПЛЕНКИ НА ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

С. Д. Левина и Р. Х. Бурштейн

Сплавы железа с хромом и никелем как коррозионноустойчивый материал при высоких температурах находят широкое применение в промышленных процессах. Однако до настоящего времени нет определенных данных о толщине окисных пленок, пассивирующих эти стали и создающих их коррозионную устойчивость. Неоднократные попытки изучения условий образования первичных окисных пленок на подобных сталях заканчивались неудачей вследствие трудности получения свободной от окислов поверхности стали.

Из литературных данных известно [1], что для восстановления окиси хрома в водороде при 1100° необходимо, чтобы соотношение между давлением водорода и упругостью паров воды составляло 1000 : 1. Для железа в этих условиях аналогичное соотношение равно 1 : 1. Хотя структура и свойства поверхностных окислов отличаются от фазовых, эти данные приведены здесь для того, чтобы получить хотя бы ориентировочное представление о трудности удаления окислов с поверхности хромоникелевой стали. В качестве примера, из работ последнего времени, можно указать на исследования Гульбрансона [2, 3], в которых эта задача не была решена, несмотря на большое число опытов и использование сложной экспериментальной техники.

Таким образом, перед нами стояли две задачи. Во-первых, применение экспериментального метода, позволяющего удалять окисные пленки с поверхности хромоникелевых сталей. Во-вторых, изучение адсорбции кислорода на свободной от окислов поверхности стали.

Результаты измерений и их обсуждение

На основании приведенных выше соображений было ясно, что для снятия окислов с поверхности хромоникелевой стали необходимо возможно более полное удаление из сферы реакции водяных паров, образующихся в процессе восстановления окислов.

С этой целью была создана замкнутая система, в которой непрерывно циркулировал водород. В этой системе находился сосуд с нагретым до высокой температуры образцом стали, причем сосуд был помещен между двумя ловушками, погруженными в жидкий воздух для систематического вымораживания водяных паров. Этот принцип был применен Вартенбергом и Аоямой [1] для восстановления фазовой окиси хрома. Однако ввиду ряда неправильностей эти авторы не получили достаточно эффективных результатов. Примененная в настоящей работе установка была ранее использована в работе Р. Х. Бурштейн и Н. А. Шумиловой [11] по действию озона на железо.

В качестве объекта изучения была взята хромоникелевая сталь 18—8.

Прежде чем приступить к изучению адсорбции кислорода, было необходимо разработать соответствующий режим температуры и времени, при котором происходит полное восстановление окисной пленки, имеющейся первоначально на стали. Рядом опытов при различных температурах

от 450 до 900° С было показано, что с увеличением температуры и продолжительности восстановления адсорбция кислорода при комнатной температуре * возрастала. Это, повидимому, было связано с неполным удалением первоначальной окисной пленки с поверхности стали.

Изучаемый образец стали представлял собой пластинку толщиной в 2,5—3 мм. Для увеличения удельной поверхности эта пластинка была измельчена в порошок, что было необходимо для определения истинной поверхности стали по методу БЭТ [4]. В дальнейшем опыты проводились как с неизмельченной сталью, так и с порошком. Результаты, приводимые в табл. 1, были получены на порошкообразной стали.

Таблица 1

Адсорбция кислорода на 1 г при 20° С

Температура восстановления в °С	800			900
Время восстановления в часах	2	5	9	4
Число молекул $O_2 \cdot 10^{17}$	0,72	1,48	1,36	1,47

Как видно из табл. 1, если вести восстановление при 800° в течени е 5 час. то дальнейшее увеличение продолжительности восстановления или повышение температуры до 900°, не сопровождается ростом адсорбции кислорода. Это свидетельствует о полном удалении в этих условиях первоначальной окисной пленки с поверхности стали. Образец стали оставался по внешнему виду таким же, как и до восстановления. Лишь после действия кислорода выше 200° С имело место заметное пожелтение, которое становилось более резко выраженным при дальнейшем повышении температуры воздействия кислорода.

Из литературных данных [5, 6] известно, что адсорбция кислорода на чистом железе протекает в две стадии: быструю и медленную. В работе Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумиловой и К. А. Гольберта [6] было показано, что быстрая стадия адсорбции кислорода меняется с температурой. При комнатной температуре адсорбция равна $2 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см² истинной поверхности, что соответствует образованию окисной пленки в 6,3 Å. Этими же авторами был разработан метод определения истинной поверхности железа по величине начальной адсорбции кислорода. Оказалось, что истинная поверхность прокатанного спектрально чистого железа в 2—3 раза больше видимой. Согласно исследованиям ряда авторов [3, 7] структура окисла, получаемого при быстрой стадии адсорбции, отвечает образованию на поверхности элементарной ячейки Fe_3O_4 или γ-Fe_2O_3.

Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова и И. А. Зайденман [9] применили метод контактной разности потенциалов к изучению первичных окисных пленок на железе. Они показали определенную зависимость между величиной контактной разности потенциалов и ростом окисной пленки. Согласно полученным в этой работе результатам авторы полагают, что механизм быстрой стадии адсорбции заключается в «подползании» молекул кислорода под верхний слой железа. При медленной адсорбции происходит формирование фазового окисла железа.

Для того чтобы получить представление о характере кислородной пленки на хромоникелевой стали и иметь возможность сопоставить с результатами

* Как будет показано ниже, в этих условиях имеет место только быстрая стадия адсорбции кислорода.

адсорбции кислорода на железе, необходимо было определить истинную поверхность стали. Определение истинной поверхности показало, что 1 г примененной порошкообразной стали имеет поверхность, равную 170 см².

Изучение адсорбции кислорода на хромоникелевой стали показало, что до 200° на ней наблюдается только быстрая стадия адсорбции. Медленная стадия появляется лишь в области более высоких температур.

В табл. 2 приведены значения количеств кислорода, поглощаемых во время быстрой стадии адсорбции, на измельченной стали при различных температурах.

Таблица 2

Адсорбция кислорода на 1 см² истинной поверхности

$t°$	20	100	200	300	400	500
Количество молекул кислорода 10^{-15}	1,29	1,38	1,73	2,23	4,35	5,66

На рис. 1 сопоставлен ход изменения адсорбции кислорода на стали и на чистом железе в зависимости от температуры. Данные для железа взяты из работы Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумиловой и К. А. Гольберта [8].

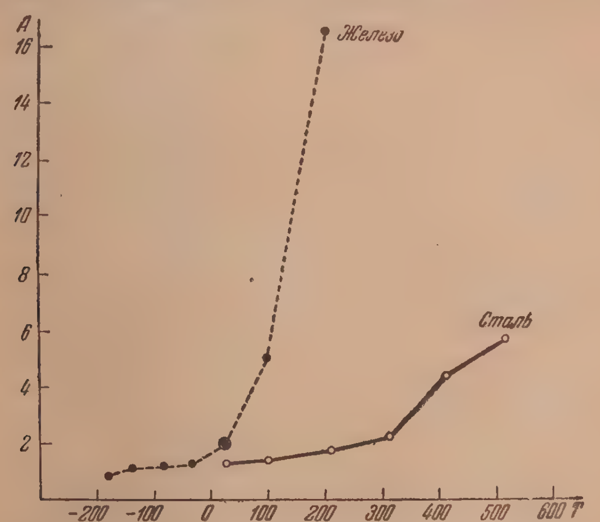


Рис. 1. $A \cdot 10^{15}$ — число молекул кислорода, адсорбированных на 1 см² поверхности; T — температура °C: ● — железо; ○ — сталь

Адсорбция на стали при комнатной температуре равна $1{,}29 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см², т. е. примерно в 1,6 раза меньше, чем в этих же условиях на чистом железе, где эта величина составляет $2{,}0 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см².

Как видно из табл. 2 и рис. 1, увеличение температуры от комнатной до 200° вызывает на стали лишь небольшое постепенное возрастание адсорбции кислорода, в то время как на железе в этом же интервале температур адсорбция увеличивается больше чем в восемь раз. От 300 до 400° адсорбция на стали возрастает примерно в два раза и затем до 500° изменяется менее резко.

Адсорбция при 200° равна $1{,}73 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см², т. е остается все же меньше, чем адсорбция кислорода при комнатной температуре на чистом железе.

Из рис. 2 видно, что на стали медленная стадия адсорбции начинается практически лишь с 300°. На железе медленная стадия адсорбции имеет место уже при комнатной температуре и сильно выражена выше 100°. На стали до 500° удавалось наблюдать как быструю, так и медленную стадию адсорбции. На чистом железе выше 200° уже не удается различить эти стадии.

Была определена также адсорбция кислорода на стали в неизмельченном виде. Восстановление окислов и откачивание водорода происходило в тех же условиях, что и на порошке. Адсорбция на 1 см² видимой поверхности при комнатной температуре равна $8{,}85 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода. Сопоставление этого результата с измерениями на порошке, где на 1 см² истинной поверхности имела место адсорбция $1{,}29 \cdot 10^{15}$ молекул, показывает, что истинная поверхность стали примерно в семь раз больше видимой. Таким образом, у изученного образца хромоникелевой стали истинная поверхность значительно больше отличается от видимой, чем у железа. Как выше уже отмечалось, у последнего истинная поверхность отличается от видимой всего в 2—3 раза.

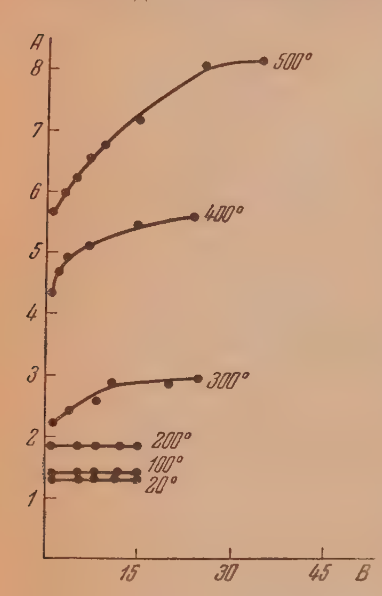


Рис. 2. $A \cdot 10^{15}$ — число молекул кислорода, адсорбированных на 1 см² поверхности стали; B — время в минутах

Температурная зависимость адсорбции кислорода, измеренная на неизмельченной стали в интервале температур от комнатной до 300°, такая же, как у порошка, что является доказательством того, что измельчение сплава не повлияло на микроструктуру поверхности.

Небезынтересно отметить, что адсорбция кислорода на неизмельченном сплаве при восстановлении в стационарных условиях, без непрерывной циркуляции и систематического просушивания водорода оказалась равной $1{,}7 \cdot 10^{12}$ молекул кислорода на 1 см², т. е. примерно на три порядка меньше, чем после снятия со стали первоначальной окисной пленки. Такая малая адсорбция кислорода еще раз подтверждает факт, что при восстановлении сплава в водороде в стационарных условиях снятия первоначальной окисной пленки практически не имеет места.

Как известно из электронографических работ Гульбрансона [10], на поверхности хромоникелевой стали имеются обычно хром и железо в виде трехвалентных окислов или в виде шпинели. Никель наблюдается на поверхности стали значительно реже. Структура и состав поверхностных окислов сильно зависят от предварительного температурного режима, а также от наличия в сплаве ничтожных примесей кремния, магния и других добавок. Если вести расчет на образование Cr_2O_3, то толщина пленки, получаемой на стали в наших опытах при комнатной температуре, равна 4,1Å.

Изученная в настоящей работе сталь имеет весьма сложный состав, и для выяснения структуры поверхности крайне желательны специальные электронографические исследования.

Очень существенным было бы исследование окисной пленки, которая имеется на стали в обычных условиях на воздухе, а также на металличе-

ском хроме. Желательно также изучение первичных окисных пленок на хромоникелевой стали методом контактной разности потенциалов, применение которого для железа уже дало принципиально важные [9] результаты.

Настоящее исследование нужно рассматривать как первый шаг в изучении первичных окисных пленок на хромоникелевой стали.

Выводы

1. Применен экспериментальный метод, позволяющий снимать с хромоникелевой стали имеющуюся на ней окисную пленку.

2. Показано, что адсорбция кислорода при комнатной температуре на изученном образце хромоникелевой стали в 1,6 раза меньше, чем на чистом железе. Рост адсорбции кислорода на стали с повышением температуры значительно менее резко выражен, чем на чистом железе.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
31.III.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Wartenberg u. Aoyama, Z. Elektrochem., 33, 144, 1927. Gulbransen, a. Andrew, Journ. phys. a. Coll. Chem., 53, 694, 1949.
2. E. A. Gulbransen, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 81, 327, 1942.
3. E. A. Gulbransen, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 82, 375, 1942.
4. Brunauer, Emmett a. Teller, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
5. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 30, 1380, 1918.
6. Р. Х. Бурштейн, Н. Шумилова и К. А. Гольберт, Журн. физ. химии, 20, 789, 1946.
7. П. Д. Данков и Н. А. Шишаков, Изв. АН СССР, сер. химич., № 6, 1225, 1938.
8. Nelson, Journ. Chem. Phys., 5, 252, 1937. Winkel, u. Haul, Z. Elektrochem., 44, 611, 1938.
9. Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова и И. А. Зейденман, Журн. физ. химии, 24, 214, 1950.
10. E. A. Gulbrausen, Metals Technology TP 2372, 15, 1948.
11. Р. Х. Бурштейн и Н. А. Шумилова, ДАН, 83, № 2, 1952.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В. И. Мелик-Гайказян

В настоящей статье изложены методика и некоторые результаты исследования, проведенного с целью определения медленной стадии процесса адсорбции молекул нормальных спиртов жирного ряда — бутилового, амилового, гексилового и октилового — на однородной заряженной металлической поверхности, погруженной в раствор электролита. Сравнение действия такого ряда спиртов позволяет выяснить влияние длины молекулы на скорость установления адсорбционного равновесия и на строение образующихся адсорбционных слоев. В статье приведены также результаты расчетов, проведенных на основании полученных экспериментальных данных по формулам, выведенным А. Н. Фрумкиным [1] для определения замедленной стадии процесса адсорбции на заряженной и однородной адсорбирующей поверхности. В качестве такой поверхности использовался ртутный элетрод, погруженный в раствор хлористого калия.

Изучение кинетики процесса адсорбции и строения адсорбционного слоя проводилось путем измерения дифференциальной емкости двойного электрического слоя и поляризационного сопротивления при помощи импедансного мостика, питаемого переменным током различной частоты. Использование этой методики стало возможным благодаря работам советских исследователей [2—10], впервые разработавших этот метод и превративших измерение емкости электрического двойного слоя в один из удобнейших и многообещающих способов исследования границы раздела металл/раствор и процессов, протекающих на этой границе.

Использование метода измерения дифференциальной емкости двойного слоя для исследования процесса адсорбции возможно благодаря следующим двум обстоятельствам: 1) зависимости адсорбции нейтральных органических молекул от величины скачка потенциала между адсорбирующей поверхностью и раствором и 2) чрезвычайной чувствительности емкости двойного слоя к изменению степени заполнения поверхности адсорбированным веществом.

Эти два обстоятельства могут быть пояснены электрокапиллярными и емкостными кривыми, приведенными на рис. 4—6. На каждом из этих рисунков приведены кривые, снятые в чистом 3*N* растворе KCl и 3*N* растворе KCl, содержащем н.-бутиловый спирт. Из электрокапиллярных кривых, построенных по данным Т. А. Крюковой и А. Н. Фрумкина [11], видно, что с увеличением скачка потенциала (считая от точки нулевого заряда чистой поверхности) заполнение поверхности адсорбированным веществом уменьшается. Это следует из сближения с последующим слиянием деформированной и недеформированной электрокапиллярных кривых при увеличении скачка потенциала. При потенциалах, при которых изменение заполнения поверхности происходит особенно резко на емкостных кривых, появляются четко выраженные пики, впервые обнаруженные М. А. Проскурниным и А. Н. Фрумкиным [2].

Появление пиков на емкостных кривых при потенциалах адсорбции или десорбции может быть пояснено следующим образом. Пусть данному скачку потенциала с соответствующим заполнением поверхности отвечает некоторое значение истинной емкости двойного слоя, т. е. емкости при

постоянном заполнении поверхности. Небольшое увеличение скачка потенциала будет сопровождаться десорбцией некоторой части адсорбированных молекул и приведет к увеличению истинной емкости двойного слоя. Таким образом емкость двойного слоя будет возрастать при увеличении скачка потенциала и падать при его понижении. Следствием этого явится то, что измеренная при данном потенциале дифференциальная емкость превышает истинную емкость на величину некоторой дополнительной емкости, обусловленной изменением заполнения поверхности адсорбированным веществом при изменении величины скачка потенциала.

Ввиду того что изменение адсорбированного количества протекает с конечной скоростью, значения дополнительной емкости понижаются с повышением скорости изменения величины скачка потенциала. Это обстоятельство и используется для определения скорости процесса адсорбции и выяснения его замедленной стадии, причем изменение скачка потенциала осуществляется наложением на данный электрод переменного потенциала различной частоты с возможно малой амплитудой колебания. Отношение дополнительной емкости при данной частоте к величине дополнительной емкости при нулевой частоте характеризует собой степень установления равновесия за время, равное половине периода колебания переменного потенциала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерения дифференциальной емкости. Методика измерения дифференциальной емкости двойного слоя сводится к следующему. На испытуемый электрод, поляризованный до желаемого потенциала от источника постоянной э.д.с., накладывается переменный потенциал с малой амплитудой. В результате этого электрод, находясь под потенциалом, являющимся их алгебраической суммой, все время попеременно заряжается и разряжается. Отношение количества электричества, пошедшего на заряжение или разряжение, к величине амплитуды переменного потенциала дает дифференциальную емкость двойного слоя при данном потенциале электрода. Определяется это отношение при помощи импедансного мостика путем сравнения емкости двойного слоя с магазином емкостей, включенным в смежное плечо мостика. Изменяя величину постоянной поляризации, можно получить кривую зависимости дифференциальной емкости от потенциала. Изменяя частоту колебаний переменного потенциала и измеряя дифференциальную емкость, можно судить о скорости данного электродного процесса, вызывающего изменения в заряде поверхности или строении двойного слоя.

Дисперсия значений дифференциальной емкости с ростом частоты.

Следует отметить, что помимо дисперсии, вызванной протекающим во времени процессом, может иметь место также дисперсия, являющаяся следствием влияния посторонних причин. Можно указать на два основных источника появления такой дисперсии, искажающей результаты измерений.

1. Дисперсия может быть вызвана различием длин линий тока между испытуемым и вспомогательным электродами. Это различие, обусловленное неправильной конструкцией ячейки, приводит к тому, что ток с ростом частоты и падением емкостного сопротивления двойного слоя будет проходить преимущественно по наиболее коротким линиям тока, причем с повышением частоты этот эффект будет усиливаться. В результате в измерениях постепенно перестанут участвовать более отдаленные или трудно доступные участки поверхности испытуемого электрода, следствием чего явится дисперсия значений емкости с возрастанием частоты. Механизм дисперсии, вызванной взаимным пространственным расположением электродов, был вскрыт Гремом [12]. Гремом была разработана методика, позволяющая проводить довольно точные измерения дифференциальной емкости в интервале частот от 240 до 5000 Hz. За пределами этого интервала точность его измерений сильно падала.

Следует указать, что переменный ток различной частоты (от 10 до 7000 Hz) был успешно применен для изучения кинетики электродного процесса за шесть лет до появления работы Грема советскими учеными П. И. Долиным, Б. В. Эршлером и А. Н. Фрумкиным [4]. Однако ими не был раскрыт механизм появления дисперсии, обусловленной конструктивными недостатками ячеек, хотя сами они избежали ее удачным расположением электродов.

2. Второй причиной, вызывающей дисперсию, является наличие в плечах мостика паразитных индуктивностей, главным образом, неизбежной остаточной индуктивности магазина сопротивлений, включенного для компенсации омического сопротивления раствора в ячейке и измерения поляризационного сопротивления.

При возрастании частоты сопротивление этой остаточной индуктивности магазина сопротивлений возрастает и для достижения состояния компенсации должна занижаться емкость магазина емкостей. Понижение емкости приводит к увеличению его емкостного сопротивления, которое и уравновешивает сдвинутое по отношению к нему на 180° индуктивное сопротивление магазина сопротивлений. Ниже, при описании использованной нами измерительной схемы, будет указано как исключить появления этого вида дисперсии.

Эквивалентные электрические схемы. Для того чтобы проводить изучение процессов, протекающих на границе раздела при помощи измерений дифференциальной емкости и поляризационного сопротивления, необходимо представить эту границу раздела в виде некоторого числа емкостей и сопротивлений, соединенных в комбинации, отражающей возможно полно протекающий процесс. Если таким процессом является заряжение чистой идеально поляризующейся поверхности, то границу раздела можно представить просто двумя конденсаторами, соединенными параллельно (рис. 1, *а*). Один из конденсаторов будет выражать истинную

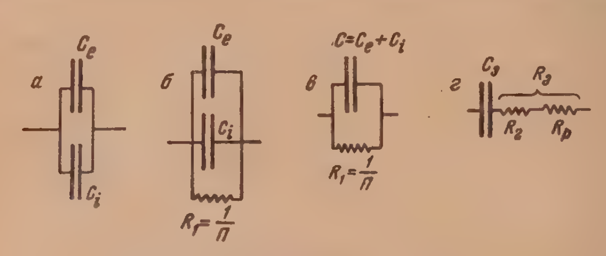


Рис. 1. Эквивалентные схемы

емкость двойного слоя C_e, а второй — дополнительную емкость C_i, вызванную изменением значений истинной емкости двойного слоя при изменении скачка потенциала. Если же на границе раздела протекает процесс адсорбции, то в зависимости от его скорости подаваемые к границе раздела заряды будут частично тратиться на этот процесс и частично на заряжение границы раздела. Эквивалентная схема будет состоять из параллельно соединенных двух конденсаторов C_e и C_i и сопротивления $R_1 = 1/П$, где П — проводимость, вызванная протекающим процессом (рис. 1, *б*). Использованные для расчетов формулы были выведены применительно к схеме изучаемого нами процесса [1].

В указанные формулы не входит омическое сопротивление раствора $R_р$, залитого в ячейку. Чтобы легче исключить эту величину из экспериментально получаемых значений сопротивлений $R_э$, магазин сопротивлений и магазин емкостей, влюченные в плечо мостика, соединялись последовательно. При этом сопротивление раствора $R_р$ входит в измеряемую величину $R_э$ аддитивно, и его можно исключить простым вычитанием, т. е. $R_2 = R_э - R_р$ (рис. 1, *г*). Величина $R_р$ может быть определена экспериментальным и расчетным путем. В случае использованной нами ячейки (рис. 2) сопротивление раствора в ней вычислялось по следующему соотношению:

$$R_р = \frac{1}{4\pi\varkappa} \frac{r_2 - r_1}{r_2 \cdot r_1},$$

где $\varkappa$ — удельная электропроводность раствора, r_1 — радиус капли, r_2 — радиус вспомогательного электрода.

Из полученных посредством последовательной схемы (рис. 1, *г*) значений емкости $C_э$ и сопротивления R_2 находились значения емкости и сопротивления, отвечающие параллельной схеме (рис. 1, *в*), по следующим формулам:

$$C = \frac{C_э}{1 + n^2 C_э^2 R_2^2}; \qquad (1)$$

$$П = \frac{1}{R_1} = \frac{n^2 C_э^2 R_2}{1 + n^2 C_э^2 R_2^2}, \qquad (2)$$

где n — угловая частота переменного тока.

Значения дополнительной емкости C_i, входящие в расчетные формулы [1], можно получить, если вычесть из значений C, полученных по формуле (1), величину истинной емкости C_e для того же значения потенциала, т. е. $C_i = C - C_e$.

Измерительная схема. В схеме, изображенной на рис. 2, приняты следующие обозначения: R_1 и R_2 — одинаковые безиндукционные сопротивления, величина которых всегда подбиралась близкой к полному сопротивлению противоположных плеч мостика; $C_э$ — прецизионный слюдяной магазин емкостей; O — осциллограф с усилителем, обладающим большим коэффициентом усиления, служащий нуль-инструментом; $Г$ — гальванометр для измерения силы поляризующего тока; $Др$ — дроссель с коэффициентом самоиндукции в 80 Н, служащий для устранения возможности проникновения переменного тока в поляризационную часть схемы. В случае малых токов дроссель заменялся большим сопротивлением ($1 \div 2$ $м\Omega$) Каминского для уменьшения наводки; $R_э$ — прецизионный курбельный

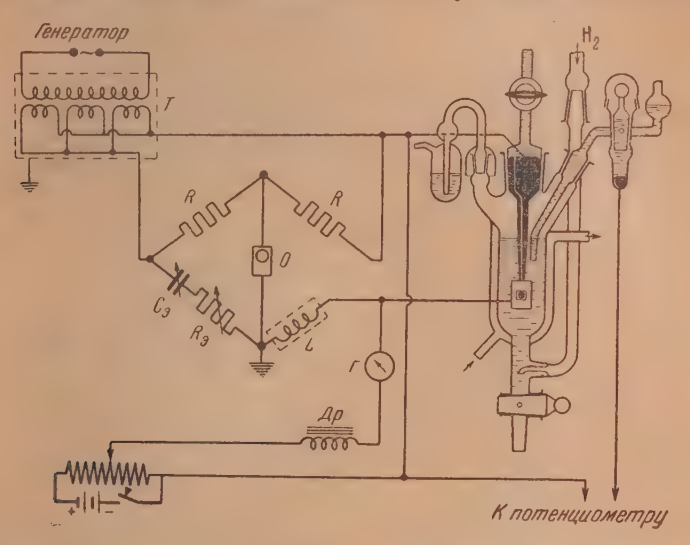


Рис. 2. Измерительная схема и экспериментальная ячейка

магазин сопротивлений, в котором все сопротивления, подключенные к данному курбелю, обладают одинаковой длиной. Переменной является только площадь поперечного сечения сопротивления. При установлении ручки курбеля на нуль сопротивление заменяется толстым медным проводом той же длины и конфигурации. Таким образом при изменении сопротивления магазина от нуля до любой величины общая длина и расположение проводников в нем остаются все время неизменными. Такая конструкция магазина обеспечивает постоянную его индуктивность, которую можно компенсировать катушкой самоиндукции L, включенной в смежное плечо мостика.

Благодаря наличию катушки L, которая в нашем случае имела неполных четыре витка при диаметре в 25 мм, нам удалось проводить измерения емкости в интервале частот от 10 до 500 000 Hz, без обнаружения дисперсии значений емкости с ростом частоты. Для проверки схемы вместо ячейки в плечо мостика был включен эталонный слюдяной магазин емкостей. Постоянство значений емкости во всем интервале частот было получено также и в случае ячейки, залитой чистым $1N$ раствором KCl, когда единственным процессом на электроде было заряжение двойного слоя. Это позволило сделать вывод, что время установления двойного слоя в этом случае менее миллионной секунды.

T — понижающий трансформатор, который одновременно играет роль фильтра, препятствующего проникновению в измерительную схему частоты силовой сети. Использование понижающего трансформатора вызвано тем, что при высоких частотах переменный ток, необходимый для заряжения и разряжения двойного слоя, должен быть довольно значительным из-за малости времени заряжения. Обычные же генераторы вследствие большого внутреннего сопротивления не могут дать тока достаточной силы при малом выходном напряжении. Это приводило к тому, что частота в 5000—10 000 Hz была предельной, при которой еще можно было проводить точные измерения даже малых емкостей [12]. Применяя понижающий трансформатор с большим коэффициентом трансформации, можно преодолеть эту трудность, использовав большое напряжение, которое может дать генератор и тем самым значительно расширить интервал частот, в котором можно проводить точные измерения емкости. Конструкция трансформатора нами уже описывалась [13]. Принципиальная схема его дана на рис. 2. Для всего интервала частот нами использовались три трансформатора: один для низких частот до 1000 Hz с железным сердечником и два для средних и высоких частот без сердечника.

Для соединения использовались бронированные многожильные провода для уменьшения скин-эффекта и для уменьшения наводки посторонних электрических колебаний в измерительную схему. Из тех же соображений все приборы схемы тщательно экранировались.

Искажающее влияние наводки или проникновение в измерительную схему из генератора частоты силовой сети (50 Hz) с большой амплитудой при отсутствии трансформатора с малой емкостной связью между первичной и вторичной обмотками может быть иллюстрировано рис. 3, на котором приведены емкостные кривые *б* и *в*, снятые в $1N$ растворе KCl, содержащем н.-гексиловый спирт в одинаковой концентрации ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Кривая *б* снята при отсутствии, а кривая *в* при наличии в измерительной схеме посторонних электрических колебаний, присутствие которых приводит к усреднению значений емкости по потенциалу. Это усреднение тем больше, чем больше амплитуда проникающих в схему колебаний, чем меньше величина измеряемой емкости и чем сильнее зависит она от потенциала электрода.



Рис. 3

Для того чтобы уменьшить такое усреднение значений емкости при измерениях, амплитуда использованного нами для измерений переменного потенциала не превышала 5mV, а в отдельных случаях была порядка 2 mV. Интервал частот, в котором удалось вести измерения емкости с такой амплитудой и точностью порядка 1%, простирался от 20 до 200 000 Hz. Проводить измерения емкости с малой амплитудой переменного потенциала при частотах, превышающих 200 000 Hz, нам не удалось из-за падения коэффициента усиления усилителя осциллографа.

Ячейка. На рис. 2 изображена одна из использованных нами ячеек. Испытуемым электродом в измерениях являлась ртутная капля, которая выдавливалась из тонкого стеклянного капилляра при помощи особого приспособления, не показанного на рис. 2. Капля могла висеть на кончике капилляра в течение нескольких часов, не подвергаясь изменениям. При желании она могла заменяться другой каплей с тождественными размерами. Вспомогательным электродом служил платиновый цилиндр со сквозным окошечком, через которое определялся размер ртутной капли при помощи горизонтального микроскопа. Потенциал электрода определялся против нормального каломельного электрода. Через рубашку ячейки во время измерений пропускалась вода с постоянной температурой, равной 25° С. Все опыты проводились в водородной атмосфере.

Использование в качестве испытуемого электрода маленькой висящей капли приводит к тому, что силовые линии тока не перераспределяются с возрастанием частоты и изменением соотношения между емкостным сопротивлением двойного слоя и омическим сопротивлением раствора, так как основное падение напряжения приходится на слои раствора, непосредственно прилегающие к поверхности капли, и небольшое различие в расстоянии между различными участками к поверхности испытуемого и вспомогательного электродов не является существенным. Однако в случае очень маленьких капель (диаметром ~ 0,5 мм) сказывается экранирующее действие капилляра, на котором висит капля. Кроме того, в измерениях емкости при низких частотах участвует часть поверхности ртути в капилляре из-за затекания раствора между стенками капилляра и ртутью. Участие в измерениях этой дополнительной поверхности завышает значения емкости при низких частотах на несколько процентов. С повышением частоты этот эффект завышения значений емкости быстро исчезает *.

Применением капель диаметром 1,2 ÷ 1,3 мм при внутреннем диаметре капилляра 0,2 мм и толщине стенок капилляра не более 0,04 мм позволило нам проводить измерения емкости во всем интервале частот без каких-либо заметных искажений.

* Значение явления затекания было дано Б. В. Эршлером.

Специальным расчетом удалось показать [14], что в случае чистого $1N$ раствора KCl при $E = -1{,}2$ V, при указанном выше соотношении между диаметром капли и внутренним диаметром капилляра, глубина, на которую простирается участвующая в измерениях поверхность ртути в капилляре при 20 Hz, порядка 0,2 мм. Толщина же пленки раствора, затекающего между стенками капилляра и ртутью, оказалась порядка 10^{-4} мм.

Реактивы. Большое внимание уделялось чистоте использованных в работе реактивов. Спирты перегонялись в атмосфере водорода в ректификационной колонке, аналогичной колонке Б. А. Казанского и сотрудников [15]. Насадка в колонке была изготовлена по методу Т. А. Крюковой [16]. Хлористый калий марки «химически чистый» дважды перекристаллизовывался и прокаливался при температуре 500 ÷ 600 °C в течение часа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения дифференциальной емкости и поляризационного сопротивления проводились в $3N$ и $1N$ растворах KCl. Некоторые из полученных

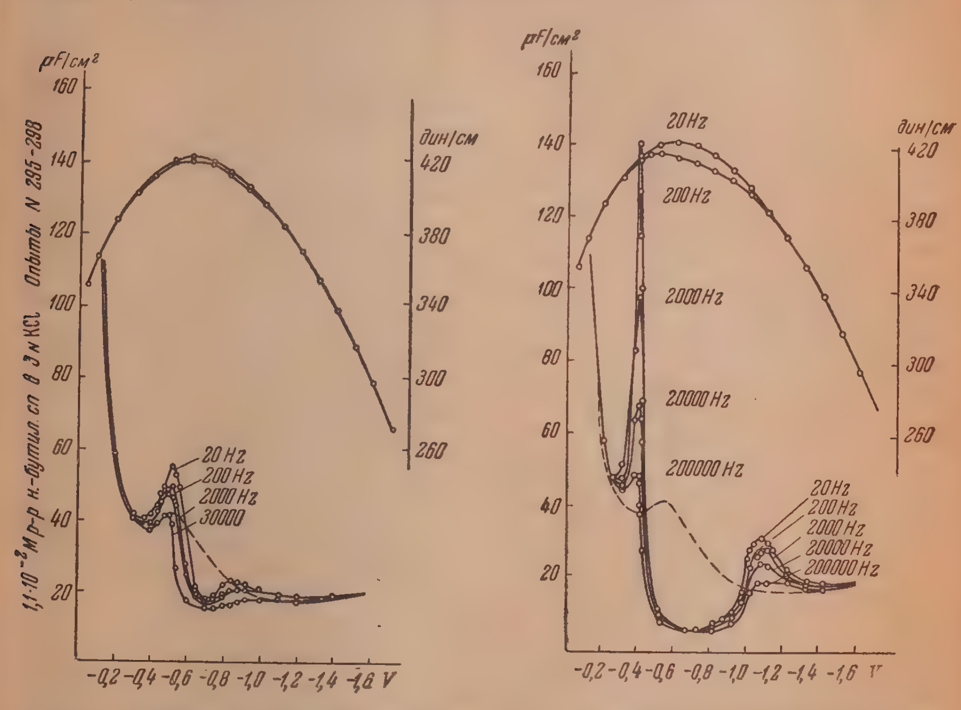


Рис. 4. Электрокапиллярные и емкостные кривые, снятые в $3N$ растворе KCl и в $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ M растворе н.-бутилового спирта в $3N$ растворе KCl

Рис. 5. Электрокапиллярные и емкостные кривые, снятые в $3N$ растворе KCl и в $3 \cdot 10^{-2}$ M растворе н.-бутилового спирта в $3N$ растворе KCl

кривых зависимости дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала электрода приведены на рис. 4—12.

По оси абсцисс на рис. 4—12 отложены значения потенциала в вольтах против нормального каломельного электрода, а по оси ординат значения дифференциальной емкости в μF/см². На рис. 4—6 по оси ординат отложены также значения поверхностного натяжения в дин./см. Частота переменного тока, при которой снята данная емкостная кривая в растворе, содержащем поверхностно-активное вещество, указана в герцах у вершины пиков соответствующей кривой. Пунктиром на всех рисунках изображена емкостная кривая, полученная в чистом растворе, не содержащем поверхностно-активных примесей. Ход этой кривой практически остается неизменным во всем интервале частот.

Кривые емкости, снятые для растворов, содержащих поверхностно-активное вещество, отличаются от кривых, полученных для чистых растворов, понижением значений емкости в некоторой области потенциалов, отвечающей области адсорбции. Понижение емкости в этой области вызвано вытеснением с поверхности электрода ионов электролита и молекул растворителя (воды) проникающими в двойной слой адсорбирующимися органическими молекулами, обладающими бо́льшими размерами и меньшей диэлектрической постоянной. На границе области адсорбции на емкостных кривых имеются два пика завышенных значений емкости, являющихся следствием изменения заряда поверхности при процессах адсорбции и десорбции.

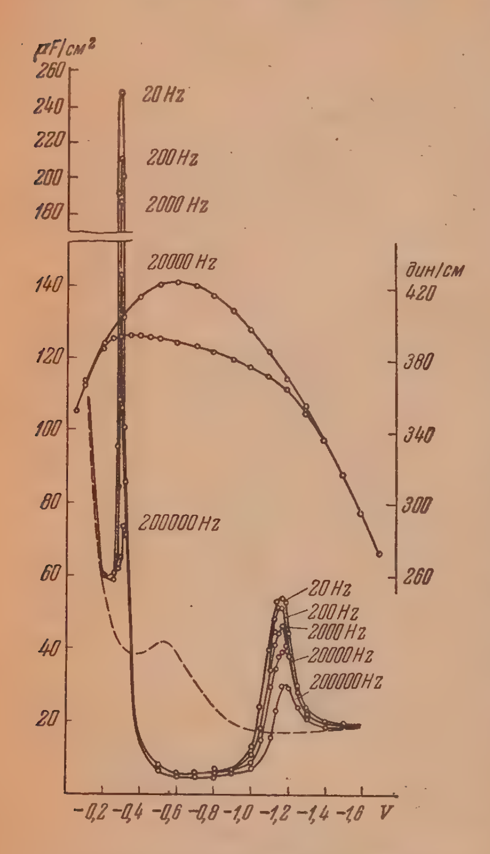


Рис. 6. Электрокапиллярные и емкостные кривые, снятые в $3N$ растворе KCl и в $1 \cdot 10^{-1}$ M растворе н.-бутилового спирта в $3N$ растворе KCl

На рис. 4—6 приведены емкостные и электрокапиллярные кривые, снятые в $3N$ растворе KCl, содержащем н.-бутиловый спирт в следующих концентрациях: 0; $1{,}1 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

С повышением концентрации спирта значения емкости в области адсорбции понижаются, расширяется интервал потенциалов, в котором возможна адсорбция, и увеличивается высота пиков, расположенных на границе области адсорбции. Повышение частоты переменного тока сильно сказывается на высоте пика, понижая ее. При некоторой частоте пик на емкостной кривой совершенно исчезает, т. е. за время, равное половине периода колебания, в адсорбционном слое не успевает произойти каких-либо изменений при изменении величины скачка потенциала. С повышением объемной концентрации н.-бутилового спирта растет частота, при которой исчезает пик. Так, если при концентрации $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ моль/л пик почти исчезает при 30 000 Hz, то в случае концентрации $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л высота его еще довольно значительна при 200 000 Hz. Таким образом скорость установления адсорбционного равновесия зависит от объемной концентрации поверхностно-активного вещества.

Емкостные кривые в $3N$ растворе KCl, содержащем н.-бутиловый спирт в различных концентрациях, снимались с целью сопоставления полученных экспериментальных результатов и расчетов, проведенных по ним, с результатами расчетов, проведенных на основании электрокапиллярных измерений [11]. Из сопоставления этих кривых, в частности, видно хорошее совпадение потенциалов адсорбции и десорбции, определенных этими двумя способами для н.-бутилового спирта. Кроме того, очевидно, что метод измерения емкости является более чувствительным, так как одни и те же концентрации поверхностно-активного вещества в растворе вызывают на емкостной кривой значительно большие изменения, чем на электрокапиллярной кривой.

Все остальные измерения проводились в $1N$ растворе KCl, так как растворимость спиртов в нем больше, чем в $3N$ растворе KCl.

На следующих рисунках (7—12) приведены емкостные кривые, снятые в $1N$ растворах KCl, содержащих соответственно — н.-бутиловый спирт (рис. 7) в концентрации $3\cdot10^{-2}$ моль/л; н.-амиловый спирт (рис. 8) в концентрации $3\cdot10^{-2}$ моль/л; н.-гексиловый спирт (рис. 9—10) в концентрации $5\cdot10^{-3}$ моль/л и $1{,}5\cdot10^{-2}$ моль/л (насыщ.) и н.-октиловый спирт (рис. 11—12) в концентрации $5\cdot10^{-4}$, $1\cdot10^{-3}$ и $2\cdot10^{-3}$ моль/л (насыщ.).

Из сопоставления кривых рис. 5—7, снятых в $3N$ и $1N$ растворах KCl, содержащих н.-бутиловый спирт в одинаковой концентрации, видно, что пики завышенных значений емкости в первом случае имеют значительно большую величину, чем во втором. Это происходит оттого, что заряд чистой поверхности ртути при том же значении потенциала электрода в $3N$ растворе KCl больше, чем в $1N$ растворе KCl, и процессы адсорбции или десорбции в первом случае сопровождаются более резким изменением заряда, чем во втором. Заряд же покрытой поверхности в этих двух растворах практически одинаков.

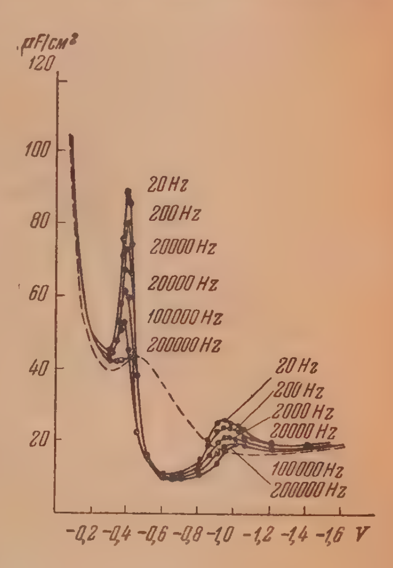


Рис. 7. Емкостные кривые, снятые в $1N$ растворе KCl и в $3\cdot10^{-2}$ M растворе н.-бутилового спирта в $1N$ растворе KCl

Из сравнения кривых рис. 5, 7 и 8, полученных при одной и той же объемной концентрации н.-бутилового и н.-амилового спиртов и кривой рис. 10 для н.-гексилового спирта, снятой при несколько меньшей концентрации, можно увидеть, что частота в 200 000 Hz подавляет пики на этих кривых в одинаковой степени. Таким образом, если предположить, что замедленной стадией в установлении адсорбционного равновесия является доставка органических молекул к адсорбирующей поверхности, то скорость, с которой доставляются эти молекулы, во всех случаях практически одинакова и не зависит, в случае рассматриваемых нами спиртов, от размера их молекул.

Из сравнения кривых рис. 5, 7, 8 и 10 можно также увидеть, что с удлинением органической молекулы и ростом ее поверхностной активности расширяется по потенциалу область адсорбции, емкость двойного слоя в ней понижается, а расположенные на ее границе пики суживаются по потенциалу и сильно увеличиваются по высоте.

То же самое наблюдается при сравнении емкостных кривых для растворов, насыщенных этими спиртами, с той лишь разницей, что область адсорбции в этом случае для всех спиртов почти одинакова.

Расширение области адсорбции при повышении поверхностной активности органических молекул, содержащихся в растворе примерно в одинаковой концентрации, вызвано тем, что с ростом поверхностной активности молекул адсорбция их сопровождается более сильным понижением избыточной свободной энергии границы раздела и за счет этого становится энергетически возможной при бóльших величинах скачка потенциала, когда для перевода органической молекулы из объема на поверхность необходимо совершить бóльшую работу против сил электрического поля для вытеснения с адсорбирующей поверхности молекул воды [17].

Понижение емкости двойного слоя в области адсорбции с ростом

поверхностной активности органических молекул вызвано, как в случае растворов с одинаковой концентрацией, так и в случае насыщенных растворов, повышением степени заполнения поверхности, адсорбированными молекулами, а также увеличением их размера и уменьшением диэлектрической постоянной.

Сужение пика по потенциалу и одновременное увеличение его высоты с ростом поверхностной активности органических молекул является следствием повышения резкости перехода в адсорбционном слое от разбавленного состояния к насыщенному. Последнее вызвано тем, что изотерма адсорбции с повышением величины скачка потенциала на границе раздела

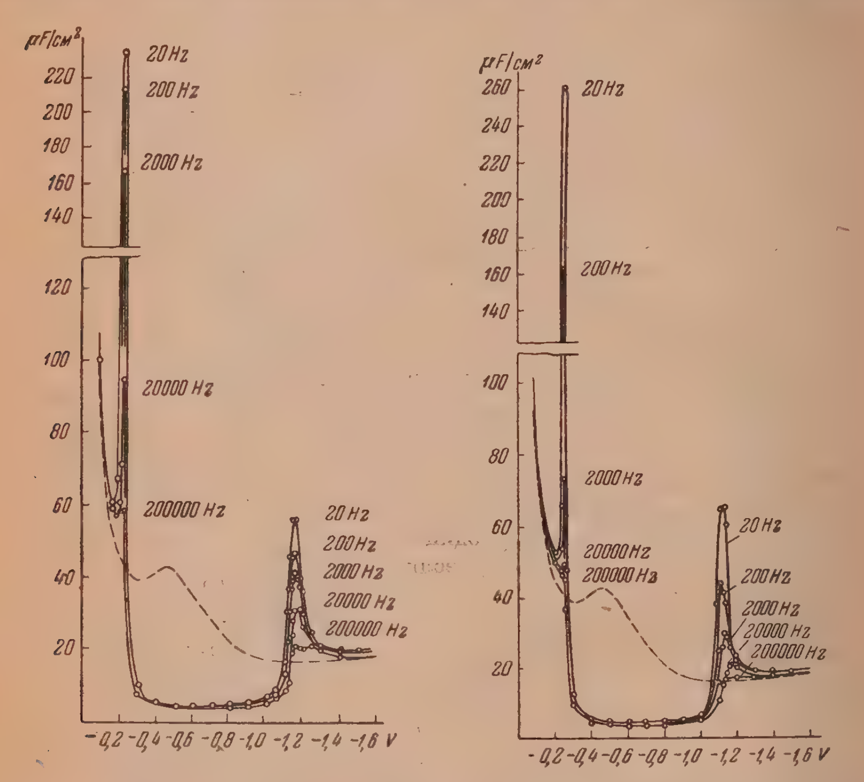


Рис. 8. Емкостные кривые, снятые в $1N$ растворе KCl и в $3 \cdot 10^{-2} M$ растворе н.-амилового спирта в $1N$ растворе KCl

Рис. 9. Емкостные кривые, снятые в $1N$ растворе KCl и в $5 \cdot 10^{-3} M$ растворе н.-гексилового спирта в $1N$ растворе KCl

приобретает S-образную форму, причем ширина концентрационного интервала, в котором заполнение поверхности быстро нарастает, уменьшается с увеличением сил притяжения между адсорбированными молекулами. Силы эти, в свою очередь, растут с повышением числа углеродных атомов в органической молекуле. Когда они достигают определенной величины, концентрационный интервал, в котором совершается переход в адсорбционном слое от разбавленного состояния к насыщенному, становится настолько узким, что переход этот приближается к двухмерному фазовому переходу первого рода и при дальнейшем увеличении длины цепи превращается в таковой. При концентрациях, меньших концентрации, отвечающей этому переходу на поверхности, при данном скачке потенциала, существуют только разбавленные слои, при больших концентрациях только насыщенные [17].

Емкостные кривые, снятые в $1N$ растворе KCl, содержащем н.-октиловый спирт, дают пример такого резкого перехода. Пик на кривой

превращается в тонкую иглу, высоту которой определить не удалось, хотя амплитуда переменного потенциала, использованного для измерения дифференциальной емкости, не превышала 2 mV. С понижением концентрации н.-октилового спирта доступная измерению высота пика увеличивается, и, следовательно, резкость перехода в адсорбционном слое уменьшается (рис. 11 и 12,*а*). Измерения, проведенные на большом ртутном электроде (см. следующую статью) в $1N$ растворе KCl, содержащем н.-октиловый спирт, дали аналогичные результаты.

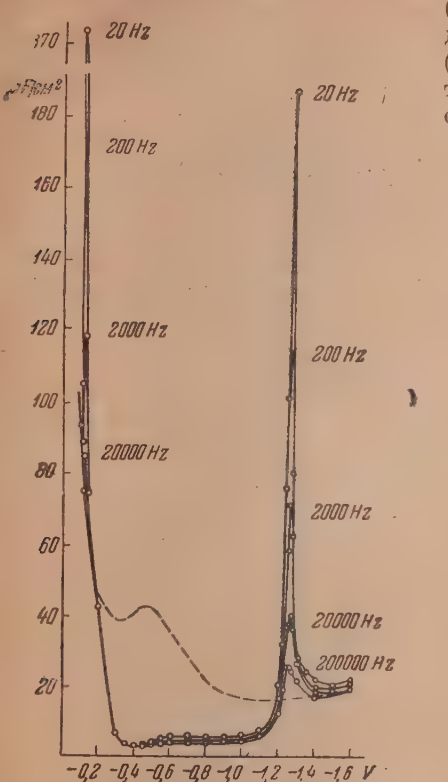


Рис. 10. Емкостные кривые, снятые в $1N$ растворе KCl и в $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M (насыщ.) растворе н.-гексилового спирта в $1N$ растворе KCl

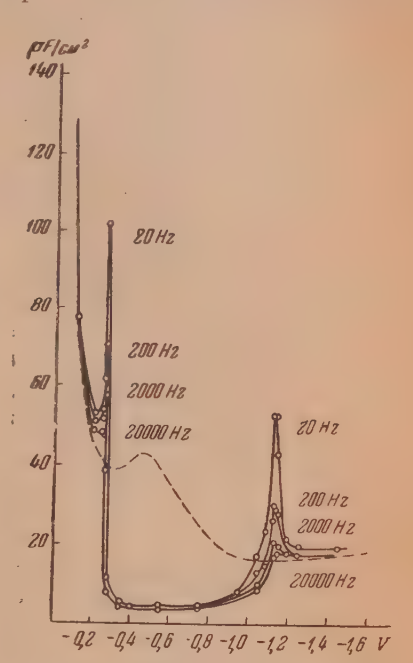


Рис. 11. Емкостные кривые, снятые в $1N$ растворе KCl и в $5 \cdot 10^{-4}$ M растворе н.-октилового спирта в $1N$ растворе KCl

Обнаруженный нами дополнительный минимум на емкостной кривой при $E \approx -0{,}4$ V в $1N$ KCl, насыщенном н.-гексиловым спиртом (рис. 10), и $1N$ растворе KCl, содержащем н.-октиловый спирт в концентрации, большей $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 12), рассматривается в следующей статье.

Определение истинной емкости

Для того чтобы использовать полученные нами значения дифференциальной емкости для вычислений, связанных с выяснением механизма процесса адсорбции, из них должна быть исключена величина истинной емкости двойного слоя при том же значении потенциала. Истинная емкость C_e может быть вычислена из значений емкости чистой поверхности C_0, емкости покрытой поверхности C_x и степени заполнения поверхности адсорбированным веществом x. Рис. 13 иллюстрирует пример определения величины C_e для потенциала $E = -1{,}300$ V по соотношению (3)

$$C_e = C_x x + C_0 (1 - x), \tag{3}$$

где $x = АБ/АВ$, а $(1 - x) = БВ/АВ$.

На рис. 13 приведены электрокапиллярные кривые σ_0 и σ_x, кривые дифференциальной емкости C_0 и C_x * и полученные путем численного интегрирования этих кривых, кривые заряда ε_0 и ε_x для поверхности ртути, погруженной в чистый раствор (индекс 0), и раствор, содержащий поверхностно-активное вещество (индекс x). Значения заряда отложены по оси ординат в μC/см².

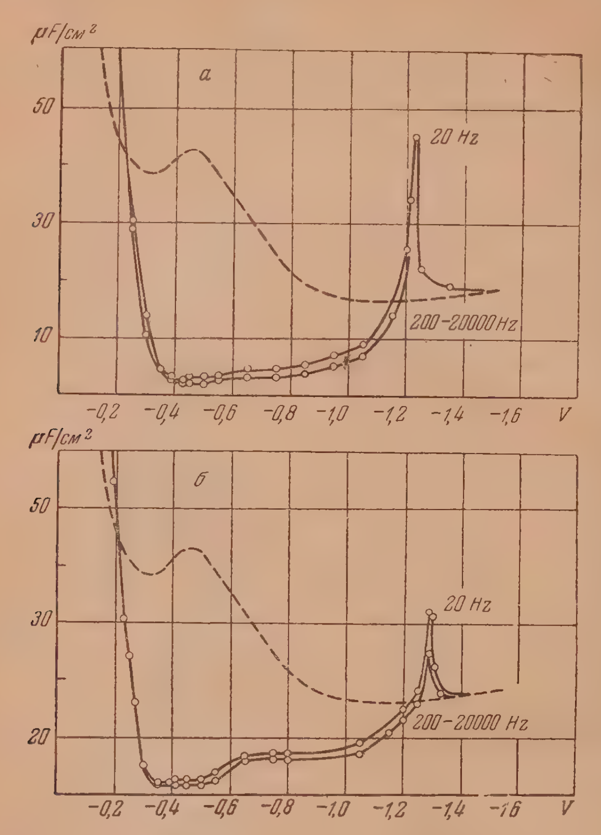


Рис. 12. Емкостные кривые, снятые в $1N$ растворе KCl и *а* — в $1 \cdot 10^{-3}$ растворе н.-октилового спирта в $1N$ растворе KCl и *б* — в $2 \cdot 10^{-3}$ *M* (насыщ.) растворе н.-октилового спирта в $1N$ растворе KCl

Интегрирование кривых C_0 и C_x ведется от потенциалов максимума соответствующих электрокапиллярных кривых σ_0 и σ_x, т. е. от точек нулевого заряда чистой и покрытой поверхностей. Слияние кривых заряда ε_0 и ε_x при потенциалах, при которых сливаются соответствующие электрокапиллярные и емкостные кривые, указывает на совпадение значений заряда чистой поверхности, определенных интегрированием различных емкостных кривых, т. е. кривых C_0 и C_x. Это обстоятельство позволяет использовать кривые ε_0 и ε_x для определения степени заполнения поверхности и вычисления величины C_e по соотношению (3). Заряд заполненной поверхности при том же потенциале (ордината точки *B* на рис. 13) определяется экстраполяцией до данного потенциала значений заряда, отвечающих минимуму емкости в данном растворе, т. е. проведением каса-

* Точки кривой C_x получены путем экстраполяции значений дифференциальной емкости, полученной при разных частотах, к нулевой частоте.

тельной к кривой ε_x. Полученное значение C_e отложено в точке $Г$ (рис. 13). По точкам, определенным аналогичным образом, построена кривая C_e.

Величина истинной емкости, вычисленная для потенциалов пика по соотношению (3), всегда оказывалась очень близкой к среднему арифметическому из C_0 и C_x. Это обстоятельство использовалось для определения величины C_e во всех случаях, когда мы не располагали точными данными электрокапиллярных измерений.

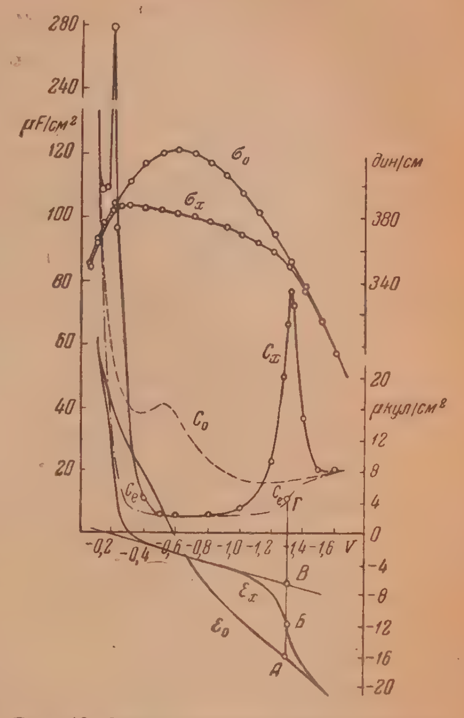


Рис. 13. Электрокапиллярные и емкостные кривые и кривые заряда для $3N$ раствора KCl — чистого и насыщенного н.-бутиловым спиртом

Определение медленной стадии процесса адсорбции

Медленная стадия процесса адсорбции была определена по результатам расчетов, проведенных на основании полученных экспериментальных данных по формулам [1], выведенным для двух возможных механизмов: 1) когда медленной стадией является стадия диффузии органических молекул к адсорбирующей поверхности, так что адсорбционное равновесие между поверхностью ртути и приэлектродным слоем раствора успевает установиться; 2) когда медленной стадией является сама адсорбция, так что все концентрационные изменения у адсорбирующей поверхности, вызванные адсорбцией, успевают полностью выравняться диффузией.

1. Медленной стадией процесса адсорбции является диффузия органических молекул к адсорбирующей поверхности электрода.

Величины дополнительной емкости, проводимости и тангенса угла сдвига фаз между током и напряжением выражаются в случае такого предположения следующими соотношениями:

а) Величина дополнительной емкости C_i при данной частоте

$$C_i = C_{i\,(n=0)}\,\frac{\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi\sqrt{\frac{2n}{D}}+2}{\left[\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi\sqrt{\frac{2n}{D}}+1\right]^2+1}\,. \tag{4}$$

б) Величина проводимости $\Pi = 1/R_1$, где R_1 — поляризационное сопротивление:

$$\Pi = C_{i\,(n=0)}\,\frac{\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi\sqrt{\frac{2n}{D}}}{\left[\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi\sqrt{\frac{2n}{D}}+1\right]^2+1}\,. \tag{5}$$

в) Величина тангенса угла сдвига фаз $\operatorname{tg}\theta$:

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{nC_i}{\Pi}\,. \tag{6}$$

В приведенных формулах приняты следующие обозначения: $n = 2\pi f$, где f — частота переменного тока в герцах; C_i — дополнительная емкость при данной частоте; $C_{i\,(n=0)}$ — дополнительная емкость при нулевой частоте — определяемая экстраполяцией значений C_i, полученных при разных частотах к нулевой частоте; П — проводимость; $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$ — производная от равновесного адсорбированного количества Г по объемной концентрации c при постоянном потенциале; D — коэффициент диффузии адсорбирующегося вещества. Для н.-бутилового спирта при 25°С $D = 0{,}94 \cdot 10^{-5}$ см²/сек [11]. Эта же величина принята нами и для других спиртов.

Производная $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, входящая в формулы (4) и (5), является членом, величина которого должна оставаться постоянной при изменении частоты от 0 до ∞. Это обстоятельство и было положено в основу проверки теории. Проверка сводилась к вычислению значений $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$ по формуле (4) на основании результатов измерения емкости, проведенных в интервале частот от 20 до 200 000 Hz, причем постоянство значений $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$ указывает на правильность теории, согласно которой замедленной стадией адсорбции является стадия диффузии.

В табл. 1 приведены некоторые из полученных значений $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$.

Для растворов н.-бутилового н.-амилового и н.-гексилового спиртов в концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается удовлетворительное постоянство вычисленной величины $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$. Падение значений $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, начиная с некоторой частоты в случае насыщенного н.-гексиловым спиртом раствора и в случае $5 \cdot 10^{-4}\,M$ раствора н.-октилового спирта, указывает на то, что подставленные в формулу (4) значения C_i больше тех, которые следовало бы ожидать, если бы адсорбционное равновесие поддерживалось только диффузией. Завышение значений C_i может произойти только в том случае, если в доставке молекул активного вещества к адсорбирующей поверхности помимо диффузии будет участвовать еще какой-то новый процесс. Таким процессом, по предположению А. Н. Фрумкина, может быть собирание молекул в капельки, прилипающие к поверхности, когда в результате внезапной десорбции при высокой частоте концентрация их в прилегающем к электроду слое быстро возрастает и достигает пересыщения и, наоборот, распад этих капелек на отдельные адсорбированные молекулы при изменении потенциала в обратную сторону. При этом переход адсорбированных молекул в капельки, и обратно, может происходить непосредственно двумерной миграцией без предварительного перехода в объем раствора. В согласии с опытом влияние образования капелек на величину емкости может сказываться только при малых концентрациях поверхностно-активного вещества, а при больших концентрациях — лишь вблизи точки насыщения.

Значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$ вычислялись также на основании электрокапиллярных данных, полученных для тех же веществ, при помощи соотношения, выводимого термодинамическим путем [1]:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi = \frac{C_{i\,(n=0)} \cdot RT}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma}\right)_\varphi^2 \cdot c}, \tag{7}$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, ε — заряд единицы поверхности. Остальные обозначения те же, что и в предыдущих

Таблица 1

Значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_{\varphi} \cdot 10^5$ см при потенциалах пика на емкостной кривой

Состав электролита	н.-бутиловый спирт в $3N$ KCl				н.-амиловый спирт в $1N$ KCl		н.-гексиловый спирт в $1N$ KCl						н.-октиловый спирт в $1N$ KCl
Концентрация спирта в моль/л	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-3}$		$1{,}5 \cdot 10^{-3}$ (насыщ.)		
$-E$ в V / f	0,800	1,000	1,020	1,150	1,020	1,160	0,300	1,020	0,250	1,130	1,240	1,260	1,140
20	2,9	1,90	—	1,08	2,85	1,09	12,5	7,56	14,5	9,92	10,4	11,8	15,2
200	2,7	2,10	1,16	1,03	2,86	—	—	—	14,3	10,1	12,6	12,1	16,1
2000	2,5	1,54	1,25	0,95	2,60	1,05	11,6	6,58	16,6	8,60	4,9	12,2	15,7
20000	2,8	—	0,92	—	—	1,46	11,7	6,95	14,3	10,1	2,5	5,21	4,9
200000	—	1,66	1,17	1,01	2,83	0,99	—	—	—	—	1,02	3,60	—
Среднее значение	2,7	1,80	1,12	1,02	2,78	1,12	11,9	7,03	14,3	10,0			

формулах. Величина $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma}\right)_\varphi$ находилась из следующего уравнения:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma}\right)_\varphi = - \frac{C_0\varphi - C_x(\varphi - \varphi_N)}{\Gamma_\infty},$$

где C_0 — емкость чистой поверхности, φ — потенциал, считая от точки нулевого заряда чистой поверхности, φ_N — потенциал электрокапиллярного максимума для поверхности, предельно заполненной поверхностно-активным веществом, C_x — емкость двойного слоя и Γ_∞ — поверхностная

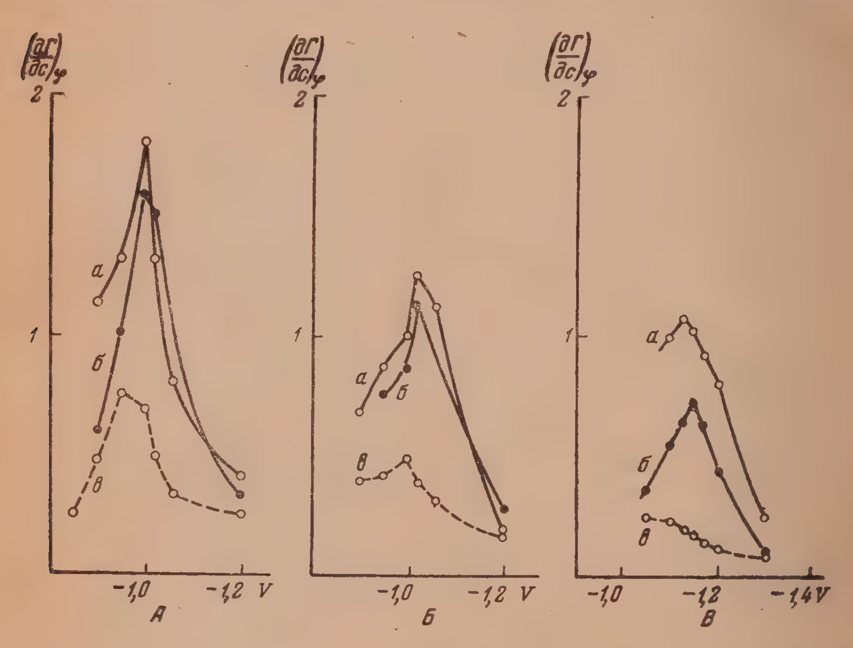


Рис. 14. Кривые $\left(\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi, E\right)$, построенные для трех концентраций н.-бутилового спирта в $3N$ растворе KCl. A — $3 \cdot 10^{-2}$ M; $Б$ — $5 \cdot 10^{-2}$ M и $В$ — $1 \cdot 10^{-1}$ M. Кривые построены на основании измерений дифференциальной емкости двойного слоя при разных частотах *а* и на основании электрокапиллярных измерений *б* и *в*

концентрация, отвечающие этому заполнению. Величина Γ_∞ определялась из электрокапиллярных данных [11] по уравнению Гиббса и была равна $7{,}1 \cdot 10^{-10}$ моль/см².

Значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, вычисленные посредством формул (4) и (7) для трех концентраций н.-бутилового спирта в $3N$ растворе KCl, приведены в виде кривых на рис. 14. По оси абсцисс отложены потенциалы электрода, а по оси ординат значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi \cdot 10^5$. Точки кривых *а* вычислены по формуле (4) на основании измерений зависимости емкости от частоты, а точки кривых *б* по формуле (7) — по данным электрокапиллярных измерений и величины $C_{i\,(n=0)}$.

Максимумы на кривых *а* и *б* лежат при тех же потенциалах, что и катодные пики на соответствующих емкостных кривых, т. е. так, как этого и следовало ожидать, ибо пики на емкостных кривых являются следствием этих максимумов. Совпадение кривых *а* и *б* вблизи потенциала пика можно считать удовлетворительным, особенно если учесть, что эти кривые вычислены на основании совершенно различных измерений. На рис. 14 кри-

выми *б* изображены также значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, определенные из наклона кривых (Γ, c), построенных на основании тех же электрокапиллярных данных [11]. При этом величина Γ находилась предварительно из определенных на опыте значений пограничного натяжения графическим дифференцированием на основании адсорбционной формулы Гиббса. Максимум на кривых *б* при потенциале пика с повышением концентрации активного вещества полностью исчезает, что является следствием усреднений, неизбежных при двухкратном графическом дифференцировании. Погрешности, вызываемые этими усреднениями, тем больше, чем резче изменения Γ с c. С повышением объемной концентрации н.-бутилового спирта возрастает резкость изменения Γ с c при потенциале пика (приближение к двухмерному фазовому переходу первого рода), вследствие чего и увеличивается ошибка, связанная с усреднением.

Сопоставление результатов вычислений величины $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, проведенных посредством формул (4) и (7), является дополнительным доказательством правильности теории, построенной в предположении, что медленной стадией процесса адсорбции является стадия диффузии органических молекул к адсорбирующей поверхности. Из приведенных на рис. 14 кривых видно также, что правильные числовые значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, характеризующие поверхностную активность органического вещества, могут быть получены при потенциалах пика только на основании емкостных измерений, проведенных в широком интервале частот.

На рис. 15 приведены кривые спада значений дополнительной емкости в случае $1 \cdot 10^{-2}\,M$ раствора н.-амилового спирта в $1N$ растворе KCl, рассчитанные по формуле (4) для анодного ($E = -0{,}340$ V) и катодного ($E = -1{,}020$ V) пиков. При расчете использовались средние значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, взятые из табл. 1, и соответствующие величины $C_{i\,(n=0)}$. Точками на рис. 15 изображены экспериментально полученные значения для того же раствора. Аналогичное совпадение вычисленных значений с наблюденными имеет место для всех других растворов, в которых проводилось изучение кинетики. Из сравнения кривых рис. 15 и лежащих на них экспериментальных точек с кривыми рис. 1 [1] можно легко увидеть, что замедленной стадией процесса адсорбции в случае исследованных нами спиртов жирного ряда является стадия диффузии молекул этих спиртов к адсорбирующей поверхности электрода.

Из значений $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, полученных по формуле (4) для разных частот, бралось среднее и эта величина подставлялась в формулу (5) для вычисления проводимости П. Некоторые из полученных результатов приведены в табл. 2. В этой же таблице приведены экспериментально полученные значения проводимости, пересчитанные по формуле (2) для параллельной схемы. Совпадение значений проводимости, определенных на опыте, со значениями, вычисленными по формуле (5), не содержащей эмпирических констант, может также служить доказательством правильности теории и предположений, положенных в ее основу.

В табл. 3 приведены значения $\operatorname{tg}\theta$, вычисленные по формуле (6) на основании полученных экспериментальных значений дополнительной емкости C_i и проводимости П. Значения $\operatorname{tg}\theta$ с повышением частоты уменьшаются и стремятся к единице. Это указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является диффузия. Исключение в табл. 3 составляют значения $\operatorname{tg}\theta$, вычисленные для $1N$ раствора KCl, насыщенного н.-гексиловым спиртом, и $5 \cdot 10^{-4}\,M$ раствора н.-октилового спирта в $1N$ KCl. Завышение $\operatorname{tg}\theta$ в случае этих растворов происходит вследствие завышения значений C_i при высоких частотах, на чем выше мы уже останавливались.

Таблица 2

Значения проводимости П в $см^{-1} \cdot см^{-2}$ при потенциалах пика на емкостной кривой

Состав электролита	н.-бутиловый спирт в 3 N KCl		н.-амиловый спирт в 1 N KCl				н.-гексиловый спирт в 1 N KCl				н.-октиловый спирт в 1 N KCl	
Концентрация спирта в моль/л	$5 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-2}$		$3 \cdot 10^{-2}$		$5 \cdot 10^{-3}$		$1,5 \cdot 10^{-2}$ (насыщ.)		$5 \cdot 10^{-4}$	
$-E$ в V	1,020		1,020		1,160		0,250		1,260		1,140	
Частота в Hz	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.
20	—	—	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
200	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
2000	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
20000	$9,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	0,8	1,1	1,4	1,5	1,6	1,4	$3,4 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$
200000	4,7	4,2	2,4	1,6	4,6	6,1	—	—	5,6	4,4	—	—

При больших значениях n $\left(n \gg \frac{D}{2\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)^2}\right)$ формуле (5) может быть придан следующий вид [1]:

$$C_i = \frac{c}{RT}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma}\right)_\varphi \sqrt{\frac{D}{2n}}\,. \tag{8}$$

По формуле (8) на основании электрокапиллярных измерений могут быть вычислены значения дополнительной емкости при высокой частоте.

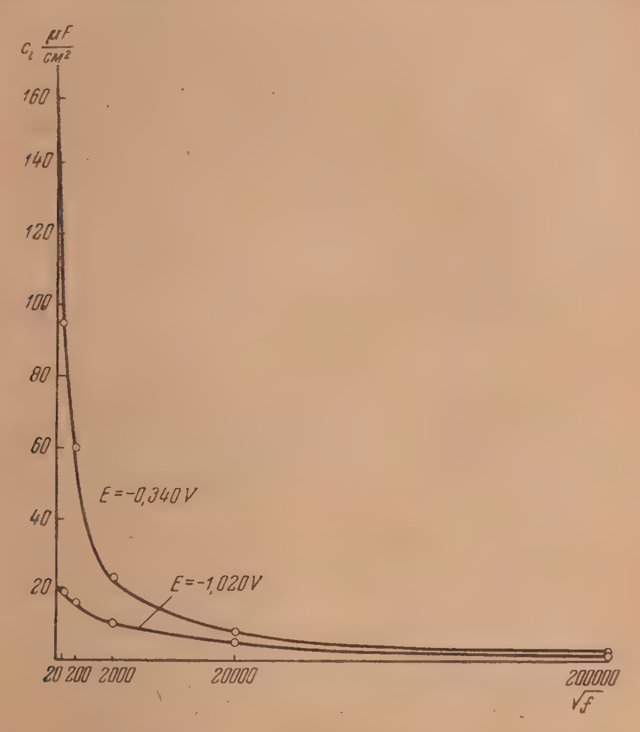


Рис. 15. Кривые спада значений дополнительной емкости C_i с ростом частоты для $1 \cdot 10^{-2}$ M раствора н.-амилового спирта в $1N$ растворе KCl, рассчитанные для анодного и катодного пиков. Кружочками показаны экспериментально полученные значения

В табл. 4. приведены значения C_i, вычисленные по формуле (8) для трех концентраций н.-бутилового спирта. Вычисленные для потенциалов катодного пика на емкостной кривой значения C_i сопоставлены со значениями, полученными из измерений при частотах в 20 000 и 200 000 Hz.

2. Медленной стадией процесса адсорбции является сама адсорбция органических молекул.

Величины дополнительной емкости, проводимости и тангенса угла сдвига фаз между током и напряжением выражаются в этом случае следующими соотношениями:

а) Величина дополнительной емкости C_i при частоте n:

$$C_i = \frac{C_{i\,(n=0)}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma}\right)^2_{\varphi,\,c}}{n^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma}\right)^2_{\varphi,\,c}}\,. \tag{9}$$

Таблица 3

Значения $\operatorname{tg}\theta$ для разных частот при потенциалах пика на емкостной кривой

Состав электролита	н.-бутиловый спирт в 3 N KCl				н.-амиловый спирт в 1 N KCl		н.-гексиловый спирт в 1 N KCl			н.-октиловый спирт в 1 N KCl
Концентрация спирта в моль/л	$1{,}1\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-1}$	$1\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-4}$
	—E в V									
Частота в Hz	0,800	1,000	1,020	1,150	1,020	1,160	1,020	1,130	1,260	1,140
20	28	22	—	—	—	—	2,7	2,9	2,9	1,5
200	25	21	18	34	7,0	7,9	2,8	1,9	2,9	1,7
2000	7,8	8,4	6,2	11	3,5	5,9	1,9	1,7	—	1,6
20000	1,0	2,1	1,8	2,6	2,5	3,1	1,6	1,2	2,1	1,6
200000	—	1,6	1,1	0,9	0,9	2,1	—	—	2,4	—

Таблица 4

Значения дополнительной емкости в $\mu F/см^2$ для растворов н.-бутилового спирта в $3N$ KCl, полученные экспериментально и вычисленные по формуле (8) для потенциалов катодных пиков емкости

Концентрация спирта в моль/л	$3\cdot10^{-2}$		$5\cdot10^{-2}$		$1\cdot10^{-1}$	
	—E в V					
Частота в Hz	1,000		1,020		1,150	
	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.
20000	5,8	6,6	13,1	11,9	24,5	29,1
200000	2,2	2,1	4,3	3,9	8,7	10,2

б) Величина проводимости П:

$$\Pi = -\frac{C_{i\,(n=\infty)}\cdot\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\Gamma}\right)_{\varphi,\,c}\cdot n^2}{n^2+\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\Gamma}\right)^2_{\varphi,\,c}}. \tag{10}$$

в) Величина тангенса угла сдвига фаз $\operatorname{tg}\theta$:

$$\operatorname{tg}\theta = -\frac{\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\Gamma}\right)_{\varphi,\,c}}{n}. \tag{11}$$

В приведенных формулах Ф — скорость адсорбции при данных значениях Г, c и φ в молях на см². Все остальные обозначения те же, что и в формулах (4—6).

Величина $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi, c}$ не зависит от частоты и должна оставаться постоянной при изменении частоты от 0 до ∞. Проверка теории сводилась к вычислению этой величины по экспериментально полученным значениям емкости и проводимости. Такой расчет был проведен, например, для $1 \cdot 10^{-2}$ *M* раствора н.-амилового спирта в $1N$ растворе KCl при потенциале, отвечающем катодному пику ($E = -1{,}020$ V). Оказалось, что при изменении частоты от 20 до 200 000 Hz величина $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi, c}$ изменяется от $1{,}4 \cdot 10^{2}$ до $1{,}1 \cdot 10^{6}$ сек$^{-1}$, т. е. никакого постоянства значений не наблюдается.

Аналогичные результаты были получены и в случае других спиртов, причем значения $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi, c}$, определенные по формулам (9) и (10), резко отличались друг от друга. На основании этих результатов можно придти к выводу, что эта теория неприменима в случае исследованных нами спиртов и что замедленной стадией адсорбции для них не является сама адсорбция.

Приношу свою глубокую благодарность академику А. Н. Фрумкину за предложение темы настоящей работы, а также за постоянное руководство ею.

Выражаю искреннюю благодарность П. И. Долину за ценные советы и помощь, оказанные при проведении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность проведения измерений емкости двойного слоя в интервале частот от 20 до 200 000 Hz с точностью до 1% и с несколько меньшей точностью до 500 000 Hz при помощи собранного нами импедансного мостика.

2. Показано, что время установления двойного слоя в чистых однонормальных растворах менее одной миллионной секунды.

3. Проверка формул А. Н. Фрумкина на основании экспериментально полученных значений емкости и сопротивлений привела к выводу, что в случае растворов н.-бутилового, н.-амилового, н.-гексилового и н.-октилового спиртов в водных растворах электролитов медленной стадией процесса адсорбции является стадия диффузии молекул спирта к адсорбирующей ртутной поверхности.

4. Расчеты, проведенные по формулам, выведенным в предположении, что медленной стадией является стадия адсорбции, показали неправильность этого предположения.

5. Показана возможность вычисления значений производной $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_{\varphi}$ из результатов измерений дифференциальной емкости. Последнее является единственным способом получения правильных значений этой величины, когда степень заполнения поверхности адсорбированным веществом резко изменяется с изменением объемной концентрации активного вещества, как это имеет место при потенциалах десорбции органического вещества с поверхности электрода.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
1. IV. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и В. И. Мелик-Гайказян, ДАН СССР, **77**, 855, 1951.
2. М. А. Проскурнин и А. Н. Фрумкин, Trans, Farad. Soc., **31**, 110, 1935.
3. Т. И. Борисова и М. А. Проскурнин, Журн. физ. химии, **21**, 463, 1937.

4. П. И. Долин, и В. В. Эршлер, Журн. физ. химии, **14**, 886, 1940; П. И. Долин, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **14**, 1940.
5. М. А. Проскурнин и М. А. Ворсина, ДАН, **24**, 915, 1939.
6. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, ДАН, **24**, 918, 1939; Журн. физ. химии, **17**, 295, 1943; **19**, 171, 1945.
7. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 22, 925, 1948.
8. Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 24, 337, 1950.
9. Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 683, 1948; К. И. Розенталь и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 1344, 1948.
10. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 22, 805, 815, 1948; ДАН, **62**, 97, 1948; М. А. Лошкарев, А. Кривцов и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, **23**, 221, 1949.
11. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **23**, 819, 1949.
12. D. Grahame, Journ. Amer. Chem. Soc., **68**, 301, 1946.
13. В. И. Мелик-Гайказян и П. И. Долин, Тр. Ин-та физической химии АН СССР, вып. 1, 115, 1950; ДАН, **66**, 409, 1949.
14. В. И. Мелик-Гайказян, Диссертация, Ин-т физической химии АН СССР, 1950.
15. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., Журн. общ. химии, **12**, 112, 1942; **13**, 125, 1943.
16. Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, **13**, 768, 1949.
17. А. Н. Фрумкин, Тр. Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, вып. 5, 3, 1926; вып. 4, 56, 1925.

МИКРОКАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ С ТОЧНОСТЬЮ ДО 0,001 кал

А. Ф. Капустинский и С. И. Дракин

Теплоты растворения солей являются важными термохимическими величинами, поскольку они необходимы для вычисления энергий кристаллических решеток, теплот образования, теплот гидратации ионов и других термохимических характеристик. В связи с развитием теории разбавленных растворов приобрели значение теплоты растворения солей при бесконечном разведении. Определение этих величин встречается с рядом затруднений, обстоятельно рассмотренных в монографии Свентославского [1]. К их числу относится ненадежность экстраполяции экспериментальных величин, полученных при различных концентрациях, так как кривая теплот растворения нередко изменяет свой ход в области больших разбавлений, причем изменение происходит при концентрациях, меньших чем это достижимо в обычных калориметрических опытах, и трудность измерения малых тепловых эффектов без чрезмерного усложнения электроизмерительной схемы.

Как известно, наилучшим путем решения этих «микрокалориметрических» задач является использование дифференциальной методики, предложенное Нернстом и доведенное до рекордной точности Ланге [2]. Недавно для разработки термохимии солей аналогичная установка была построена Сланским [3].

Однако указанные выше установки отличались сложностью, и потому нами была поставлена задача сконструировать и проверить на практике видоизменение дифференциального микрокалориметра, позволяющее упростить измерения при условии сохранения той же тепловой чувствительности (порядка $1 \cdot 10^{-3}$ кал.), как это было осуществлено Ланге и Сланским [2, 3]. Установка должна была также удовлетворять требованиям устранения ошибок, связанных с длительностью процесса растворения, и допускать измерения теплот растворения настолько малых количеств вещества, чтобы при ее помощи можно было изучать редкие и труднодоступные соединения.

Для достижения этих целей мы уменьшили размеры микрокалориметра приблизительно в восемь раз, сравнительно с моделью Ланге, что, несмотря на ухудшение температурной чувствительности позволило сохранить тот же порядок тепловой чувствительности, а также позволило пользоваться навесками солей, еще меньшими, чем это имело место у Сланского, а именно порядка 10—30 мг.

Устройство калориметра изображено на рис. 1. Калориметрическим сосудом служит непосеребренный сосуд Дьюара емкостью около 400 см³ с крышкой из текстолита. Крышка плотно прижималась при помощи шести болтов к текстолитовому фланцу с резиновой прокладкой. Сосуд Дьюара был разделен на две равные половины перегородкой из метилметакрилата, которая вставлялась в пазы рамки, изготовленной из того же материала. При помощи поливинилацетата рамка была приклеена к стенкам дьюаровского сосуда. Перегородка являлась остовом термоколонки из 750 термопар медь-константан, соединенных последовательно. Каждая термопара состояла из кусочков проволоки длиной около 6 мм и диаметром 0,2 мм, вставленных в отверстия, просверленные в перегородке. Спаи термопар, находив-

шиеся с обеих сторон перегородки, изолировались от жидкости копаловым лаком, приготовленным согласно указаниям, имеющимся в литературе [4]. Общее сопротивление термоколонки равнялось 58 Ω.

Электродвижущая сила, возникающая в термоколонке в результате нагревания жидкости в одной половине калориметра, измерялась зеркальным гальванометром чувствительностью $10^{-9}\ \frac{\text{Ам}}{\text{мм}}$.

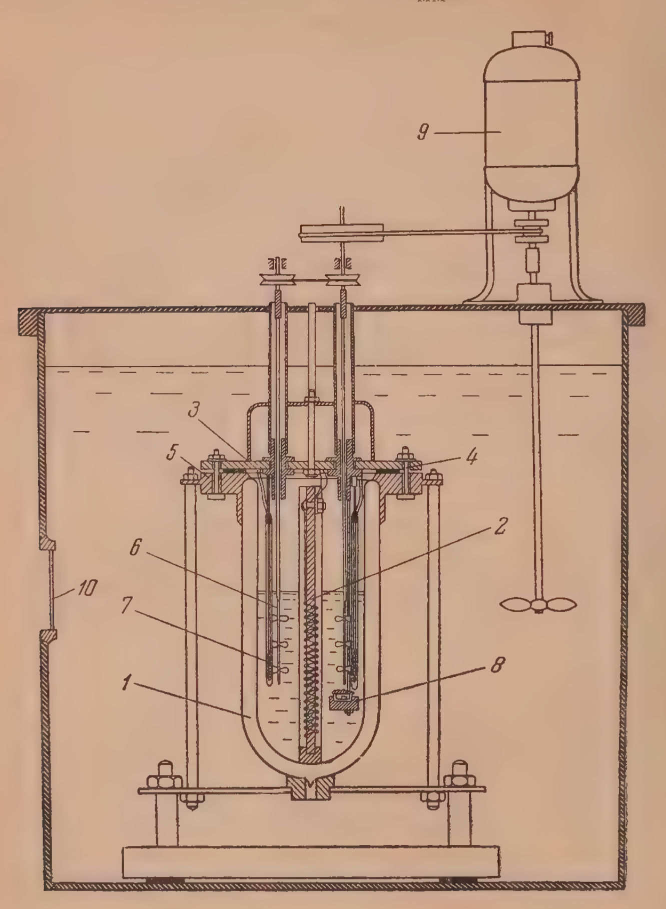


Рис. 1. Схема дифференциального микрокалориметра. *1* — сосуд Дьюара; *2* — термоколонка; *3* — крышка калориметра; *4* — болты, удерживающие крышку; *5* — фланец; *6* — мешалка; *7* — нагреватель; *8* — устройство для введения навески соли; *9* — электромотор; *10* — окошко для наблюдения

Измерение отклонений гальванометра производилось путем наблюдения в зрительную трубу миллиметровой шкалы, находившейся на расстоянии 2 м от гальванометра. Отсчет производился с точностью до 0,1 мм. Как показала калибрация, чувствительность описанной системы составляла 0,002 кал/мм или $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ °C/мм, поскольку объем жидкости в каждой половине калориметра равнялся 125 см³. Полагая достоверным отсчет до 0,5 мм, мы считаем, что точность измерения составляет 0,001 кал.

В каждой половине калориметра были помещены мешалка и нагреватель. Кроме того, с одной стороны имелось приспособление для введения соли. Обе мешалки вращались синхронно, что достигалось при помощи простого устройства, изображенного на рис. 1. В результате этого разность температур, вызываемая трением мешалок о воду, оставалась во время опытов постоянной. Каждый нагреватель представлял собою

спираль из константановой проволоки в двойной шелковой изоляции, заключенную в стеклянную трубку, толщина стенок которой была равна 0,2 мм, что обеспечивало быстрый теплообмен. Сопротивление нагревателя составляло около 30 Ω.

Приспособление для введения в калориметр навески соли изображено на рис. 2. Оно состояло из чашечки диаметром 12 мм и высотой 4 мм, закрывающейся стеклянной притертой крышечкой, при этом шлиф смазывался вакуумной смазкой. На крышечке была сделана петля с привязанной к ней шелковой ниткой, потянув за которую можно было снять крышку и привести вещество в соприкосновение с водой в калориметре. Навеска исследуемого вещества находилась, в свою очередь, в лодочке, полученной

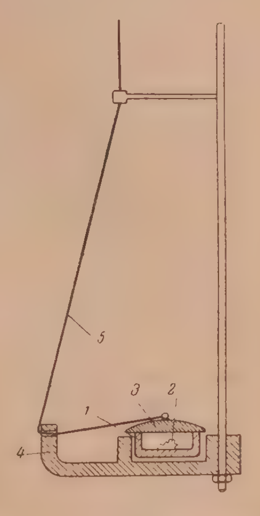


Рис. 2. Приспособление для введения навески вещества. *1* — чашечка; *2* — исследуемое вещество; *3* — крышечка; *4* — столик, удерживающий чашечку; *5* — шелковая нить

вдавливанием в чашечку небольшого куска фильтровальной бумаги. Лодочка из фильтровальной бумаги была необходима для того, чтобы жидкость сразу же после снятия крышечки приходила в соприкосновение с веществом, в противном случе в чашечке остается очень трудно удаляемый пузырек воздуха.

Как показали опыты, при открывании крышечки и смачивании фильтровальной бумаги выделяется некоторое количество тепла. Эта величина была точно измерена и во все вычисления вводилась соответствующая поправка.

Весь калориметр находился в термостате емкостью 60 л, в котором при помощи толуолового терморегулятора с резервуаром зигзагообразной формы, соединенного с электронным реле, поддерживалась постоянная температура с точностью $\pm 0{,}0001°$ C. Постоянство температуры термостата очень важно; если оно не соблюдается с указанной точностью, работа становится невозможной.

Все опыты производились при стандартной температуре 25,0° C. Установка находилась в термостатированной комнате. Калориметрический опыт производился следующим образом. В дьюаровский сосуд наливалось 250 см^3 дестиллированной воды, предварительно нагретой до 25° C, чашечка с навеской вещества помещалась в приспособлении, изображенном на рис. 2, и калориметр плотно закрывался крышкой. В термостат наливалась вода, также предварительно нагретая до 25° C. Предварительное нагревание воды давало возможность скорее достигнуть состояния теплового равновесия, и тем не менее в этом случае необходимо было термостатирование в течение 6—7 час. По достижении теплового равновесия, о чем свидетельствовало постоянство показаний гальванометра, с чашечки с солью снималась крышка, и вещество растворялось в воде. Показания гальвано-

метра записывались при этом каждые 30 сек. по сигналам, даваемым зуммером, включаемым при помощи моторчика Уоррена. Кривая показаний гальванометра дана на рис. 3. Поскольку прибор имел значительно меньшие размеры, чем калориметр Ланге, теплоотдача в окружающую среду играет существенную роль. Соответственно с этим была изменена методика вычисления тепловых эффектов.

Согласно теории теплопередачи, количество введенного в калориметр тепла пропорционально площади, ограниченной кривой рис. 3 и осью

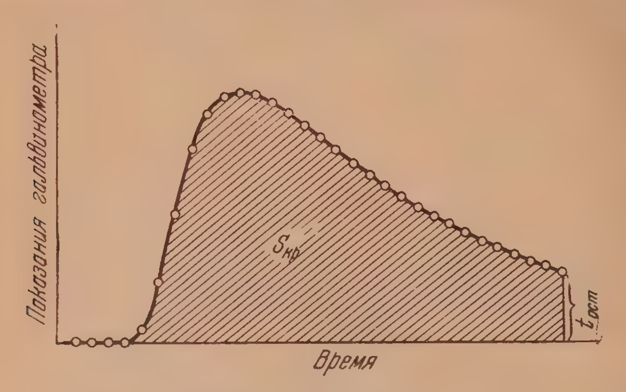


Рис. 3. Кривая показаний гальванометра

абсцисс. Так как кривая асимптотически приближается к оси абсцисс, то непосредственное измерение этой площади невозможно. Однако в конце опыта теплообмен с окружающей средой происходит по закону Ньютона, и поэтому остаточная площадь ($S_{ост}$) может быть вычислена по формуле:

$$S_{ост} = \frac{t_{ост}}{K}$$

(K — константа Ньютона), которая получается интегрированием уравнения Ньютона. Константа K может быть определена по тангенсу угла наклона кривой логарифм отклонения гальванометра — время в конечном периоде опыта. Заштрихованная на рис. 3 площадь ($S_{кр}$) определялась непосредственно графически. Как уже было указано, суммарная площадь пропорциональна количеству тепла, введенного в калориметр, т. е.

$$S = S_{кр} + S_{ост} = AQ.$$

Для нахождения коэффициента пропорциональности была произведена калибровка калориметра при помощи электрического тока. Так как сопротивление нагревателей было измерено предварительно с точностью до 0,01 Ω посредством сравнения с паспортизованным магазином сопротивлений, время пропускания тока измерялись при помощи устройства, описанного М. М. Поповым [5] с точностью до 0,1 сек., а сила тока в цепи определялась посредством измерения падения напряжения на включенном последовательно с нагревателем стандартном сопротивлении с точностью до 0,0001 V, то точность измерения количества тепла, вводимого электрическим током, составляла не менее 0,1%.

Для характеристики микрокалориметра приведем обзорную таблицу по Свентославскому, дополнив ее работой Сланского. В последней графе приведены наши данные.

Для проверки работы установки была измерена теплота растворения хлористого калия, которая предложена в качестве термохимического

стандарта [6], а также теплоты растворения тщательно очищенных хлористого натрия и иодистого калия.

В табл. 2 полученные величины сопоставлены с данными Сланского. Как видно, имеет место хорошее совпадение результатов, причем погрешность опыта того же порядка, как и в работе Сланского, однако описанная методика выгодно отличается тем, что ввиду небольшого размера калориметра можно работать с меньшими количествами вещества (порядка 10—30 мг, в то время как Сланскому требовалось для опыта 30—100 мг).

Достигаемые при применении описанной методики разведения настолько велики (50 000—100 000 молей воды на 1 моль соли), что разница между получаемыми величинами и теплотами растворения при бесконечно большом разведении меньше, чем ошибки опытов.

Таблица 1

	Вард	Хилл	Ланге	Уипп	Сланский	Наш микрокалориметр
Число термопар	31	150	1000	5	1500	750
Температурная чувствительность	$4 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$
Тепловая чувствительность	$2 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2

Соединение	$\Delta H_{\text{раств.}}$ $\left(\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}\right)$	$\Delta H_{\text{раств.}}$ согласно Сланскому
KCl	$4,09 \pm 0,01$	$4,08 \pm 0,04$
NaCl	$0,943 \pm 0,030$	$0,930 \pm 0,010$
KJ	$4,84 \pm 0,06$	4,88

Выводы

Сконструирован микрокалориметр чувствительностью до 0,00001° и до 0,001 кал., дающий возможность определять теплоты растворения при весьма больших разведениях, практически близких к бесконечным. Величины, полученные для ряда солей, согласуются с данными, имеющимися в литературе. Прибор отличается сравнительной простотой и позволяет определять теплоты растворения труднодоступных веществ (навески 10—30 мг).

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
11.IV.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Swietoslawski, Microcalorimetry, New York, 1946.
2. E. Lange u. J. Monheim, Z. phys. Chem., A 149, 51, 1930.
3. C. M. Slancky, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 2430, 1940.
4. В. С. Киселев, Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1948.
5. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, ОНТИ, 1934.
6. К. П. Мищенко и Ю. Я. Каганович, Журн. прикл. химии, 22, 1078, 1949.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РОДАНИДОВ

V. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ГАЛОИДОРОДАНИДОВ РТУТИ

З. В. Звонкова и Г. С. Жданов

По литературным данным имеется значительное число рентгенографических и электронографических исследований молекулярных соединений ртути. Г. С. Жданов и Е. А. Шугам определили структуру цианида ртути [1]. А. И. Китайгородский проводил рентгенографические исследования строения ртутноорганических соединений [2, 3].

Исследования строения галоидороданидов ртути позволяют выяснить природу связи ртути с роданидной группой, а также установить кристаллохимические закономерности, обусловленные заменой атома галоида на трехатомную линейную родано-группу при переходе от соединений HgX_2 к соединениям HgXSCN ((где X = Cl,Br).

Кристаллы HgClSCN и HgBrSCN синтезированы в ИРЕА, при любезном содействии В. А. Иофа. Существование соединений HgFSCN и HgJSCN не установлено [4]. Кристаллы HgClSCN и HgBrSCN образуются в виде очень тонких (в среднем диаметр сечения 0,01 см), вытянутых четырехгранных призм. Гониометрические измерения углов граней (101) кристалла HgClSCN; 91°20′ ± 10′ и 88° 40′ ± 10′; рентгенографические измерения тех же углов: 91° 20′ ± 5′ и 88° 40′ ± 5′.

Кристаллы HgBrSCN по габитусу близки к HgClSCN. Грани кристаллов HgBrSCN менее развиты. Кристаллографические данные позволяли предположить наличие изоморфизма. Как показали рентгенографические исследования, эти соединения не являются изоморфными.

Рентгенографические данные по симметрии кристаллов, размерам элементарных ячеек и пространственным группам приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Сингония	a	b	c	β	z	Простр. группа	σ_x	σ_n
HgClSCN	Ромбическая	10,14	4,22	10,38	—	4	$D_2^4 - P_{2_1 2_1 2_1}$	4,30	4,28
HgBrSCN	Моноклинная	6,23	4,27	8,72	91° 20′	2	$C_{2h}^2 - P_{2_1 m}$	4,77	4,74

Здесь a, b, c — периоды идентичности в килоиксах (kX), β — моноклинный угол, σ_x и σ_n — рентгеновские и пикнометрические плотности, z — число молекул в элементарной ячейке.

В обоих кристаллах атомы занимают возможные комплексы пространственных групп соответствующей кратности. Таковыми являются комплекс: 4 $(a): xyz;\ ^1/_2 - x,\ \bar{y},\ ^1/_2 + z;\ ^1/_2 + x,\ ^1/_2 - y,\ \bar{z};\ \bar{x},\ ^1/_2 + y,\ ^1/_2 - z$, для кристалла HgClSCN, и комплекс: 2 $(e): \bar{x}\ ^1/_4 z;\ x\ ^3/_4 z$, для кристалла HgBrSCN.

Малый размер периода b обоих кристаллов позволял расположить молекулы в плоскостях $y = {}^1/_4$ и $y = {}^3/_4$, что и было подтверждено построением проекций F^2 (okl)-рядов на плоскость (011). При подобном расположении молекул построение F^2 (hol)- и F (hol)-рядов удобно проектировало молекулы без искажения длин связей.

Величины экспериментальных структурных амплитуд, полученных при съемке кристаллов на рентгеногониометре с Cu-излучением, приведены в табл. 2 и 3. Съемка на Mo-излучении не привела к увеличению числа рефлексов.

Таблица 2

Экспериментальные структурные амплитуды F (hl) кристалла HgClSCN

hl	F	hl	F	hl	F	hl	F	hl	F
0 2	37	7	0	8	28	10	48	5	0
4	311	8	32	9	67			6	45
6	73	9	95	10	38	7 1	10	7	35
8	59	10	24	11	0	2	123		
10	67	11	0			3	36	10 0	34
12	11	12	13	5 1	131	4	45	1	0
				2	8,6	5	0	2	19
1 1	87	3 1	57	3	146	6	67	3	19
2	112	2	121	4	11	7	34	4	38
3	112	3	34	5	42	8	54	5	0
4	79	4	64	6	0	9	0	6	17
5	39	5	26	7	76				
6	61	6	96	8	0	8 0	0	11 1	33
7	59	7	14	9	0	1	45	2	0
8	45	8	64	10	0	2	0	3	42
9	0	9	0	11	53	3	32		
10	20	10	38			4	0		
11	32	11	15	6 0	151	5	57		
12	29			1	9,4	6	0		
		4 0	158	2	16	7	0		
2 0	106	1	134	3	0	8	0		
1	134	2	15	4	140	9	43		
2	9,5	3	66	5	32				
3	43	4	142	6	45	9 1	34		
4	58	5	155	7	0	2	57		
5	191	6	18	8	48	3	40		
6	22	7	0	9	27	4	0		

По данным F-рядов определены следующие координаты x и z атомов:

HgClSCN	HgBrSCN
Hg (0,155; 0,359)	Hg (0,049; 0,202)
Cl (0,134; 0,579)	Br (0,737; 0,027)
S (0,199; 0,141)	S (0,351; 0,364)
N (0,474; 0,141)	

Отсюда получены межатомные и межмолекулярные расстояния в кристаллах HgClSCN и HgBrSCN (см. табл. 4 и 5 на стр. 590).

В структурах HgXSCN проявляется свойственное молекулярным соединениям ртути октаэдрическое окружение. Вокруг атома ртути в вершинах октаэдра расположены атомы галоида и серы, образующие линейное молекулярное соединение с атомом ртути, а также два атома галоида и два атома азота соседних молекул (рис. 1 и 2).

Результаты геометрического анализа структур HgClSCN и HgBrSCN представлены соответственно на рис. 3 и 4. Данные по межмолекулярным

Таблица 3

Экспериментальные структурные амплитуды *F(hl)* кристалла HgBrSCN

hl	*F*	*hl*	*F*	*hl*	*F*	*hl*	*F*	*hl*	*F*
0 1	31	5	202	10	76	5	0	6	43
2	39	6	38	3 0	102	6	55	6 0	40
3	41	7	67	1	123	7	32	1	20
4	44	8	27	2	30	8	90	2	0
5	190	9	74	3	38	$\bar{4}$ 1	34	3	0
6	99	10	78	4	30	2	10	4	56
7	169	2 0	30	5	82	3	31	$\bar{6}$ 1	113
8	95	1	61	6	127	4	117	2	3,0
9	13	2	64	7	40	5	48	3	27
10	58	3	171	8	39	6	48	4	0
1 0	90	4	97	$\bar{3}$ 1	62	7	64	5	28
1	85	5	90	2	109	8	0	6	58
2	124	6	64	3	0	5 0	0	7 0	31
3	146	7	0	4	48	1	38	1	52
4	50	8	75	5	26	2	27	2	60
5	76	9	51	6	83	3	63	$\bar{7}$ 1	36
6	57	$\bar{2}$ 1	58	7	123	4	87	2	0
7	106	2	177	8	42	5	16	3	46
8	166	3	72	9	58	$\bar{5}$ 1	91		
9	52	4	50	4 0	31	2	45		
10	56	5	40	1	151	3	48		
$\bar{1}$ 1	0	6	0	2	50	4	95		
2	73	7	388	3	61	5	0		
3	52	8	87	4	38				
4	111	9	100						

расстояниям хорошо согласуются с принятыми межмолекулярными радиусами серы 1,85, хлора 1,80 и брома 1,95 kX. Изменение межмолекулярного радиуса в пределах 1,82—1,97 kX для атомов брома, расположенных вдоль оси *a*, обусловлено различной ориентацией линий связи Br—Hg соседних молекул.

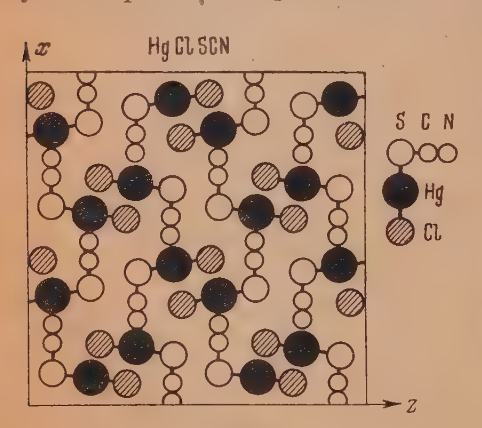


Рис. 1

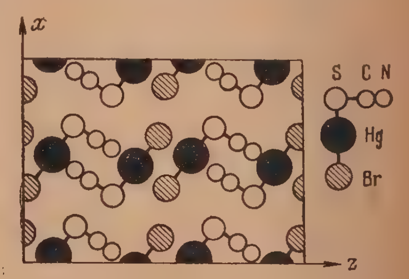


Рис. 2

Точность расчета межатомных расстояний ± 0,02 kX. Связи X—Hg—S обладают линейной конфигурацией с небольшим отклонением (на 6° для HgClSCN и на 1° для HgBrSCN).

Отклонение угла связи от 180° в пределах 5° вызвано межмолекулярным взаимодействием атомов. При этом расстояния между соседними атомами галоидов и серы, лежащими в одной плоскости, S—Cl 3,44 и S—Br 3,84 kX.

Расстояния S—X, рассчитанные по экспериментальным наибольшим межмолекулярным радиусам, соответственно равны 3,65 и 3,80 kX.

Как и следовало ожидать, локализация легких атомов в присутствии тяжелого атома ртути затруднена. Вполне отчетливо разрешился лишь атом азота в соединении HgClSCN. Для уточнения расстояния Hg—N предположено, что параметр z атома азота, подобно параметрам z атомов ртути и серы, равен 0,141. С этим обстоятельством согласуется расстояние Hg—S соседних молекул, разделенных роданидной группой, равное 5,07 kX в обоих кристаллах. Таким образом, измерения параметров атома азота сведены к одному параметру x. Это позволило рассчитать расстояние S — N, равное 2,80 kX. Принятое расстояние C≡N 1,21 kX в CH_3SCN [5] на данном объекте не проверялось.

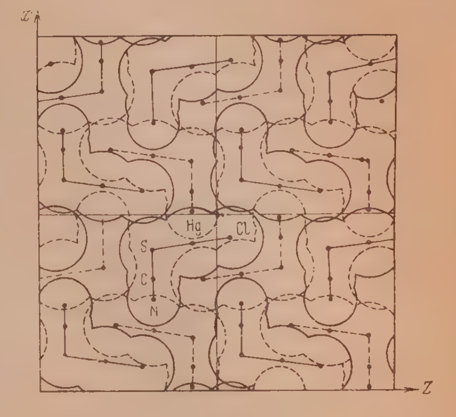


Рис. 3

Расстояния Hg—Cl 2,29, Hg—Br 2,44 и Hg—S 2,32 kX показывают, что ртуть образует укороченные связи как с атомами хлора и брома, так и с атомами серы родано-группы. Способность элементов с незаполненной валентной электронной оболочкой давать укороченные связи с присоединенными атомами является следствием периодического закона элементов Д. И. Менделеева.

Расстояния Hg—X и Hg—N соседних молекул дают указание о довольно сильном электростатическом взаимодействии этих атомов, В. В. Санадзе в интересном исследовании структуры $KHg(SCN)_3$ [6] установил значительную деформацию валентного угла S — Hg — S за счет дополнительного электростатического взаимодействия роданидной группы с ионами калия.

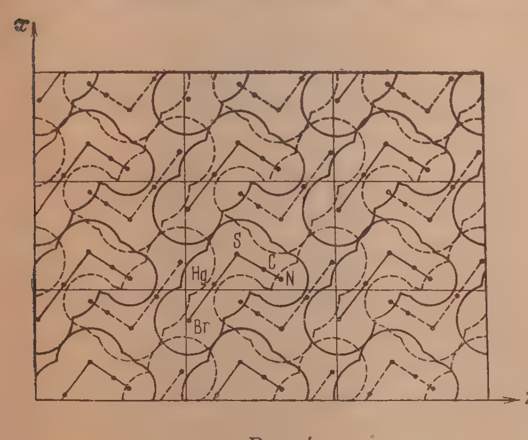


Рис. 4

Отсутствие изоморфизма в кристаллах HgClSCN и HgBrSCN объясняется действием принципа плотных упаковок. Понижение симметрии кристалла от ромбической до моноклинной обусловлено возможностью более плотной упаковки структурных элементов в кристаллической решетке.

Объемы, приходящиеся на одну молекулу HgClSCN и HgBrSCN, соответственно равны 111,04 и 115,95 kX. Обращает внимание то обстоятельство, что в отличие от атомов структуры $Ba(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ [7] атомы структур HgXSCN упакованы весьма плотно и отсутствуют пустоты, которые могли быть заняты молекулами воды.

Литературные данные по межатомным расстояниям Hg—Cl и Hg—Br для различных соединений помещены в табл. 6 и 7 в хронологическом порядке.

Средняя величина межатомного расстояния Hg—Cl (исключая исследования соединений Hg_2Cl_2, CH_3HgCl и C_2H_5HgCl) равна 2,29 kX и средняя

Таблица 4

Межатомные расстояния в kX	HgXSCN	
	X = Cl	X = Br
Hg — S	2,31	2,32
Hg — X	2,29	2,44
2Hg — X	3,08	3,24
2Hg — N	2,80	(2,80)
Hg — S	5,08	5,06

Таблица 5

Межмолекулярные радиусы в kX	HgXSCN	
	X = Cl	X = Br
Hg — Hg	2,05	2,07
S — S	1,87	1,83
X — X	1,78	1,82
X — X		1,97

Таблица 6

Соединение	Hg — Cl в kX	Исследование	
Hg_2Cl_2	2,50	Рентг.	[8]
$HgCl_2$	2,28	Электр.	[9]
$HgCl_2$	2,25	Рентг.	[10]
$HgCl_2$	2,28	Электр.	[11]
$HgCl_2$	2,34	»	[12]
$HgClSC_2H_5$	2,36	Рентг.	[13]
$HgCl_2$	2,27	Электр.	[14]
Hg_2Cl_2	2,23		[15]
HgClBr	2,24	Рентг.	[15]
CH_3HgCl, C_2H_5HgCl	2,50	»	[3]

Таблица 7

Соединение	Hg — Br в kX	Исследование	
Hg_2Br_2	2,56	Рентг.	[8]
$HgBr_2$	2,38	Электр.	[9]
$HgBr_2$	2,38	»	[11]
$HgBr_2$	2,44	»	[12]
HgClBr	2,44	Рентг.	[15]
$C_2H_2HgClBr$	2,43	»	[2]
C_2H_5HgBr	2,50	»	[3]

величина Hg—Br (исключая исследование соединения Hg_2Br_2) равна 2,43 kX.

Теоретических оснований для приравнивания длин связей Hg—Cl и Hg—Br также не имеется. В работе А. И. Китайгородского по исследованию кристаллической структуры алкилгалогенидов ртути [3], где установлено интересное явление вращения радикалов в решетке, межатомное расстояние Hg—Cl 2,50 kX является неточным, повидимому, из-за недостатка экспериментального материала. В последующей работе это расстояние может быть уточнено.

По расстояниям Hg—S имеется меньшее число данных. Расчет межатомного расстояния Hg—S 2,50 kX в диэтилмеркаптиде ртути [16] при определении параметров атомов до 0,01 не претендует на большую точность. Для объяснения расстояния Hg—S 2,53 kX в метациннабарите HgS [17] следует обратиться к кристаллохимии галоидных соединений ртути.

Из приведенных данных виден переход от ионного типа связи в HgF_2 через молекулярные соединения $HgCl_2$ и $HgBr_2$ к ковалентному типу связи в HgJ_2. В структуре HgS (подобно структуре HgJ_2) вокруг атомов ртути образуется тетраэдр из атомов серы на расстояниях, соответствующих одинарным ковалентным связям.

Таблица 8

Соединение HgX_2	Координац. число ртути	Расстояние Hg — X в kX
HgF_2	8	2,40
$HgCl_2$	2	2,29
$HgBr_2$	2	2,44
HgJ_2	4	2,78

В отличие от данных по химической связи в молекулах по кристаллохимическим данным стремление к образованию укороченных связей проявляют только $HgCl_2$ и $HgBr_2$ (а не HgJ_2), которые, являясь промежуточным звеном в ряду галогенидов ртути, могут обладать одинаковой степенью сокращения длин связей в пределах точности эксперимента ± 0,02 kX.

Выражаем благодарность В. А. Иофа за предоставление кристаллов и В. П. Глушковой за измерения пикнометрической плотности.

Выводы

1. Проведено рентгенографическое исследование галоидороданидов ртути. Определены пространственные группы $D_2^4 - P_{2_1 2_1 2_1}$ (для HgClSCN) и $C_{2h}^2 - P_{2_1/m}$ (для HgBrSCN) и размеры элементарных ячеек $a = 10{,}14$, $b = 4{,}22$ и $c = 10{,}38$ kX (для HgClSCN) и $a = 6{,}23$, $b = 4{,}27$, $c = 8{,}72$ kX и $\beta = 91° 20'$ (для HgBrSCN).

2. Определено строение молекул HgClSCN и HgBrSCN.

3. Установлены кристаллохимические закономерности в ряду соединений HgXSCN (где X = Cl, Br).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
11.IV.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов и Е. А. Шугам, Журн. физ. химии, **19**, 433, 1945.
2. А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН, 259, 1947.
3. Д. Р. Грденич и А. И. Китайгородский, Журн. физ. химии, **23**, 1161, 1949.
4. H. Grossman, Zs. anorg. Chem., **37**, 411, 1903.
5. B. L. Growford, D. E. Mann, Am. Rev. Phys. Chem., **1**, 151, 1950.
6. В. В. Санадзе, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Карпова, Москва, 1950.
7. З. В. Звонкова и Г. С. Жданов, Журн. физ. химии, **24**, 1339, 1950.
8. R. J. Havighurst, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2113, 1926.
9. H. Braune, S. Knocke, Zs. phys. Chem., **23**, 163, 1933.
10. H. Braekken, W Scholten, Zs. Krist., 89, 448, 1934.
11. L. O. Brockway, Rev. Mod. Phys., 8, 231, 1936.
12. A. H. Gregg, G. C. Hampson, G. L. Jenkins, P. L. Jones, K. E. Sutton, Trans. Faraday Soc., **33**, 852, 1937.
13 A. Johausson, Arkiv J. Kemi Mineral. o. Geolog., 13A, 11, 1939.
14. L. R. Maxwell, V. M. Mosley, Phys. Rev., **57**, 21, 1940.
15. W. Scholten, J. Bigvot, Zs. Krist. A. **103**, 415, 1941.
16. Strukturibericht, V, 151, 1937.
17. L. K. Frevel, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **14**, 687, 1942.

О ВЛИЯНИИ ПИРИДИНА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ СОЧЕТАНИЯ п-НИТРОБЕНЗОЛДИАЗОНИЯ С ДИЭТИЛАНИЛИНОМ

В. В. Козлов и Б. И. Степанов

Интерес к изучению влияния растворителей на скорость, протекающих в их среде, химических процессов возник после классических исследований Н. А. Меншуткина о взаимодействии спирта с уксусным ангидридом [1] в ксилоле, гексане и бензоле (1887 г.), и триэтиламина с иодистым этилом [2] в присутствии 23 индиферентных растворителей (1890 г.).

В 1908 г. влияние посторонних, т. е. не принимающих непосредственного участия в химической реакции веществ было обнаружено в области диазосоединений — одного из наиболее важных в практическом отношении классов органических веществ. Геллер [3] нашел, что присутствие хинолина значительно повышает выход фенол-трисазобензола при сочетании диазобензола с фенолом. Геллер [3] объяснил действие хинолина присущими ему слабо основными свойствами, однако попытка обнаружить такое же действие пиридина и диэтиламина успеха не имела.

В противовес этому, Швейцер [4] запатентовал в 1924 г. способ азосочетания в присутствии пиридина, установив, что взаимодействие диазотированных аминодисазокрасителей с азосоставляющими типа 1-амино-2-этоксинафталин-6-сульфокислоты, практически не осуществляющееся в водной среде вследствие преобладания конкурирующей реакции распада диазосоединения, гладко протекает в смеси из 50 частей воды и 100 частей пиридина, давая с хорошими выходами ценные полиазокрасители. Несмотря на большую практическую ценность способа Швейцера, причина благоприятного действия пиридина на процесс синтеза азокрасителей до последнего времени не нашла объяснения.

Обнаруженное нами [5] ускоряющее действие глицерина на процессы сочетания м-бисдиазобензола с м-фенилендиамином и п-нитробензолдиазония с нафтионовой кислотой привело к мысли, что и действие пиридина в процессе синтеза азокрасителей сводится к ускоряющему влиянию его на процесс азосочетания, что приводит к преобладанию этой основной реакции над конкурирующей с ней побочной реакцией распада диазосоединения. Проверку этого предположения мы решили провести на примере сочетания п-нитробензолдиазония с диэтиланилином

$$O_2N-C_6H_4-N_2Cl + C_6H_5-N(C_2H_5)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow O_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(C_2H_5)_2$$

Выбор данных соединений в качестве объекта исследования был обусловлен следующими соображениями. Согласно Ямамото [6] п-нитробензолдиазоний относится к числу наиболее устойчивых диазосоединений: для разложения 1% имеющегося в наличии количества этого вещества при 0° требуется 1053 часа; практически это означает возможность проводить значительное число опытов с неизменным диазораствором, а также пренебречь при расчетах побочным процессом распада диазосоединения. С другой стороны, по Гольдшмидту и Келлеру [7], диэтиланилин относится к разряду азосоставляющих, не очень активных в азосочетаниях, что представляет большое удобство при проведении кинетических измерений, особенно при изучении действия ускоряющих реакцию веществ.

Сочетание в водной среде

Реакция азосочетания проводилась в колбе, погруженной в ультратермостат. Растворы диэтиланилина (в виде хлористоводородной соли) и п-нитробензолдиазония брались в эквивалентных количествах. Началь-

ное значение pH во всех опытах составляло 3,5. По истечении определенного промежутка времени реакция прекращалась добавлением избытка 50% — раствора серной кислоты, и производилось определение количества непрореагировавшего диазо путем разложения его кипячением в присутствии медного купороса и измерения объема выделившегося при этом азота.

Константа скорости сочетания рассчитывалась по формуле Гольдшмидта [8] для эквивалентных количеств реагирующих веществ (выведенной с учетом того, что в реакцию с диазосоединением вступает свободный третичный амин, образовавшийся в результате гидролитического расщепления четвертичной аммониевой соли):

$$k' = \frac{1}{z\varkappa}\left[\frac{2a+b}{a}\cdot\frac{x}{a-x} - 4{,}6\lg\frac{a}{a-x}\right],$$

где a — начальная концентрация диазо и амина, x — количество диазо, вступившее в реакцию за время z, b — концентрация избыточной кислоты, $\varkappa$ — константа равновесия гидролитического расщепления соли амина $[C_6H_5N\,(C_2H_5)_2\cdot HCl \rightleftarrows C_6H_5N\,(C_2H_5)_2 + HCl]$. В наших опытах $b = 0$ и уравнение принимает вид:

$$k = \frac{1}{z}\left[\frac{x}{a-x} - 2{,}3\lg\frac{a}{a-x}\right];$$

здесь

$$k = \frac{k'\varkappa}{2}.$$

Приводим подробные данные для одного опыта. Сочетание при 15°. 3 мл раствора хлористого п-нитробензолдиазония (18,5 мг диазо-азота в 1 мл) прибавлялись к 4,5 мл раствора солянокислого диэтиланилина (0,0666 г/мл, считая на свободный амин). Общий объем реакционной массы 7,5 мл. Начальная концентрация диазо (и амина) a = 0,2643 г-моль/л. Продолжительность сочетания z = 65 мин. При разложении

Таблица 1

Константа скорости сочетания хлористого п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в водной среде при 15°

a г-мол/л	z мин.	Азота v, мл	Азота b мм рт. ст.	Азота t° С	$a-x$ г-моль/л	$k_{15}\cdot10^4$ л·г-моль⁻¹·мин.⁻¹
0,2643	18	41,9	745	17	0,2257	7,22
0,2643	27	40,3	742	15	0,2181	7,41
0,2643	30	39,0	757	14	0,2162	7,23
0,2643	47	38,2	745	17	0,2058	7,44
0,2643	50	37,5	757	17	0,2053	7,20
0,2643	65	36,9	742	18	0,1972	7,38
0,2643	100	34,2	745	17	0,1844	7,30
0,2643	105	33,9	745	17	0,1829	7,43
0,2643	115	32,4	757	14	0,1796	7,47
0,2643	155	31,5	742	17	0,1691	7,53
0,2643	160	30,1	757	12	0,1686	7,44
0,2332	11	42,6	752	16	0,2055	7,46
0,2332	80	35,1	752	16	0,1694	7,45
0,2332	100	33,7	755	16	0,1631	7,30
0,2332	150	31,1	755	17	0,1500	7,58
0,2086	40	38,4	753	16	0,1658	7,50
0,2086	60	35,8	753	13	0,1568	7,66
0,2086	90	34,5	753	16	0,1488	7,12
0,2086	130	32,1	753	16	0,1388	7,39
0,1500	32	30,1	754	20	0,1214	7,50
0,1500	220	22,1	754	19	0,0897	7,22
					Среднее	7,39 ± 0,020

остатка непрореагировавшего диазо выделилось $v = 36{,}9$ мл азота при $t = 18°$ и $b = 742$ мм рт. ст. Вес азота в 1 мл влажного азота при этих условиях 1,122 мг, т. е. не вошло в реакцию количество диазо, соответствующе 41,4 мг диазо-азота, или $a—x = 0{,}1972$ г-мол./л. Отсюда $k_{15} = 0{,}000738$ л·г-мол$^{-1}$· мин$^{-1}$.

Данные об остальных опытах сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2

Константа скорости сочетания хлористого п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в водной среде при 20°

a г-мол/.л	z мин.	Азота v, мл	в мм рт. ст.	t° C	$a-x$ г-мол./л	$k_{20}\cdot10^4$ л·г-мол·$^{-1}$мин$^{-1}$
0,2643	22	40,2	730	19	0,2105	11,82
0,2643	160	28,0	742	17	0,1505	12,06
0,2643	170	28,3	730	18	0,1487	11,94
0,1119	55	30,6	758	17	0,0788	12,55
0,1119	120	26,8	755	16	0,0690	11,58
0,0746	50	31,9	753	18	0,0540	11,80
0,0746	110	27,5	757	17	0,0471	11,36
0,0746	160	24,7	760	17	0,0425	12,12
					Среднее	11,92 ± 0,086

Сочетание в растворах пиридина

Чтобы избежать изменения pH реакционной среды при внесении слабого оснвоания, каковым является пиридин, последний применялся в виде хлористоводородной соли, pH раствора которой устанавливалась в строгом соответствии с величиной pH реакционной среды [3, 5].

Сочетание и определение количества не вошедшего в реакцию диазо производились, как и в предыдущих опытах. Разница заключалась в том, что раствор хлористого п-нитробензолдиазония прибавлялся к смеси растворов хлористоводородных солей диэтиланилина и пиридина.

Приводим подробные данные для одного опыта. Сочетание при 15°: раствора солянокислого диэтиланилина 4,65 мл (0,066 г/мл, считая на свободный амин); раствора хлористоводородной соли пиридина 0,5 мл (0,481 г/мл, считая на свободный пиридин); раствора хлористого п-нитробензолдиазония 3 мл (19,5 мг диазо-азота в 1 мл). Общий объем реакционной массы 8,15 мл. Концентрация пиридина в реакционной массе 0,375 г-мол./л. Начальная концентрация диазо (и амина) $a = 0{,}2563$ г-мол./л. Продолжительность сочетания $z = 130$ мин. При разложении остатка непрореагировавшего диазо выделилось $v = 29{,}2$ мл азота при $t = 16°$ и $b = 745$ мм рт. ст. Вес азота в 1 мл влажного азота при этих условиях 1,136 мг, т. е. не вошло в реакцию количество диазо, соответствующее 33,2 мл диазо-азота, или $a—x = 0{,}1455$ г-мол./л. Отсюда $k_{15} = 0{,}001508$ л · г-мол.$^{-1}$·мин.$^{-1}$.

Данные об остальных опытах представлены в табл. 3 и 4.

Из полученных данных, следует, что скорость сочетания явно возрастает в присутствии пиридина и зависит от концентрации его в реакционной массе. При этом влияние пиридина по силе значительно превосходит эффект от повышения температуры на 5°; в то время как повышение температуры от 15 до 20° увеличивает константу скорости реакции всего лишь в 1,6 раза, добавка 0,195 г-моля пиридина на 1 л реакционной массы увеличивает константу в 1,8 раза.

На основании полученных данных можно вычислить энергию активации реакции сочетания п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в растворах пиридина различных концентраций. Вычисления произведены по обычному уравнению [9]. Результаты вычислений даны в табл. 5.

Таблица 3

Константы скорости сочетания хлористого п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в растворах пиридина при 15°

Концентр. пиридина г-мол./л	a г-мол./л	z мин.	Азота v, мл	Азота b мм рт. ст.	Азота $t°$ C	$a - x$ г-мол./л	$k_{15} \cdot 10^4$ л·г-мол.$^{-1}$·мин.$^{-1}$
0,195	0,2558	90	31,4	741	17	0,1628	13,21
0,195	0,2558	170	28,7	741	18	0,1485	13,47
						Среднее	13,34 ± 0,084
0,375	0,2563	30	39,7	734	18	0,1928	15,32
0,375	0,2563	90	32,1	745	16	0,1595	14,88
0,375	0,2563	130	29,2	745	16	0,1455	15,08
0,375	0,2478	11	40,4	756	16	0,2085	14,55
0,375	0,2478	28	37,4	741	16	0,1885	15,00
0,375	0,2478	160	26,2	741	17	0,1317	15,56
0,375	0,1709	30	26,8	738	19	0,1301	14,00
0,375	0,1709	60	23,2	738	18	0,1136	16,17
0,375	0,1500	30	27,6	754	17	0,1129	15,00
0,375	0,1500	60	24,9	756	18	0,1015	14,67
0,375	0,1500	60	24,5	756	17	0,1008	15,18
0,375	0,1500	175	19,2	754	17	0,0786	14,98
0,375	0,0854	37	12,9	734	20	0,0622	15,22
0,375	0,0854	150	9,6	738	18	0,0468	14,88
						Среднее	15,04 ± 0,088
0,72	0,2332	68	32,3	739	19	0,1509	16,32
0,72	0,2332	130	27,2	740	16	0,1291	16,54
0,72	0,1610	60	22,4	751	15	0,1065	16,50
0,72	0,1610	145	18,2	751	15	0,0868	16,41
0,72	0,0805	80	10,9	738	17	0,0503	16,25
0,72	0,0805	150	9,3	738	17	0,0429	16,40
						Среднее	16,39 ± 0,027
1,28	0,2086	21	37,0	751	14	0,1609	17,72
1,28	0,2086	30	35,3	752	15	0,1530	18,00
1,28	0,2086	142	25,1	751	13	0,1098	18,01
						Среднее	17,91 ± 0,062
1,74	0,1888	20	37,1	752	18	0,1436	21,00
1,74	0,1888	65	30,2	752	18	0,1167	20,93
1,74	0,1888	90	28,5	752	18	0,1103	20,65
						Среднее	20,86 ± 0,071

Для сравнения можно привести значения энергии активации реакций азосочетания п-диазобензолсульфокислоты с различными азосоставляющими, вычисленные нами по данным измерений Гольдшмидта и Келлера [7] (константы скорости даны этими авторами для 20° и 25°):

с диметиланилином . . . . 16 700 кал
» диэтиланилином . . . . 14 300 »
» дипропиланилином . . . . 20 500 »
» диметил-м-толуидином . . . . 9 500 »
» диэтил-м-толуидином . . . . 13 200 »
» диэтил-м-хлоранилином . . . . 13 100 »

Таблица 4

Константы скорости сочетания хлористого п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в растворах пиридина при 20°

Концентр. пиридина г-мол./л	a г-мол./л	z мин.	Азота			a — x г-мол./л	$\bar{k}_{20}\cdot 10^4$ л·г-мол.$^{-1}$·мин.$^{-1}$
			v, мл	b мм рт. ст.	t° C		
0,195	0,2558	67	31,3	734	20	0,1586	20,31
0,195	0,2558	155	24,7	730	17	0,1264	20,39
0,195	0,2558	210	21,8	742	15	0,1144	20,58
						Среднее	20,43 ± 0,054
0,375	0,2478	36	33,9	742	18	0,1698	22,52
0,375	0,2478	185	22,3	742	18	0,1117	22,80
						Среднее	22,66 ± 0,094
0,72	0,2332	39	32,2	748	14	0,1560	23,87
0,72	0,2332	60	29,6	748	14	0,1434	23,52
0,72	0,2332	175	22,0	756	18	0,1055	23,80
						Среднее	23,73 ± 0,072
1,28	0,2086	111	25,4	746	19	0,1070	25,40
1,28	0,2086	135	23,3	756	18	0,1005	25,60
1,28	0,2086	238	19,0	756	19	0,0811	25,35
						Среднее	25,45 ± 0,052
1,74	0,1888	10	39,0	750	18	0,1504	28,00
1,74	0,1888	102	24,7	748	15	0,0965	28,12
						Среднее	28,06 ± 0,060

Как видно, порядки величин энергии активации, вычисленных на основании наших измерений и по литературным данным, совпадают. Учитывая сравнительно невысокую энергию активации реакций азосочетания, следует признать каталитическое действие пиридина весьма значительным.

Таблица 5

Энергия активации реакции сочетания хлористого п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в растворах пиридина

Концентрация пиридина г.-мол./л	E, калории
0 (вода)	16000 ± 350
0,195	14300 ± 300
0,375	13800 ± 350
0,72	12500 ± 150
1,28	11700 ± 200
1,74	10000 ± 100

Выводы

1. Определены константы скорости реакции сочетания п-нитробензолдиазония с диэтиланилином при 15 и 20° в водной среде и в растворах пиридина различных концентраций.

2. Установлено ускоряющее влияние пиридина на реакцию азосочетания и существование зависимости между концентрацией пиридина в реакционной массе и скоростью реакции азосочетания.

3. Вычислена энергия активации реакции сочетания п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в водной среде и в растворах пиридина различных концентраций.

4. Установлено снижение энергии активации реакции азосочетания в присутствии пиридина и существование зависимости между концентрацией пиридина в реакционной массе и величиной энергии активации реакции азосочетания.

5. Показано, что открытое Швейцером благоприятное влияние пиридина на реакцию азосочетания в процессах синтеза полиазокрасителей объясняется ускоряющим действием пиридина на реакции указанного типа.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
16.V.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Меншуткин, Журн. Русск. хим.-физ. об-ва, 19, 642, 1887.
2. Н. А. Меншуткин, Журн. Русск. хим.-физ. об-ва, 22, 393, 1890.
3. G. Heller, Journ. pr. Chem., 77, 189, 1908.
4. H. Schweitzer, (IG), герм. пат. 450998 (Fr., 15, 521); герм. пат. 453133 (Fr., 15,522); герм. пат. 476080 (Fr., 16, 996); герм. пат. 478045 (Fr., 16, 997).
5. В. В. Козлов, Б. И. Степанов, Журн. общ. химии, 10, 1510, 1940, Бюлл. ВХО им. Менделеева, 5, 4, 1940.
6. С. Ф. Филиппычев, Химия и технология азокрасителей, т. 1, ГОНТИ, Москва, 1938, стр. 125—126, табл. 5—6.
7. H. Goldschmidt, H. Keller, Ber., 35, 3534, 1902.
8. H. Goldschmidt, E. Bürkle, Ber. 32, 355, 1899.
9. А. В. Раковский, Введение в физическую химию, ОНТИ, Москва, 1938, стр. 593.

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ И СОПРЯЖЕНИИ СВЯЗЕЙ

О. А. Реутов

В Журнале физической химии в вып. 6 за 1951 г. опубликована статья Д. Н. Шигорина «О некоторых вопросах теории химического строения молекул». Достоинство этой статьи заключается в том, что автор стремится наметить пути пересмотра и развития некоторых важнейших положений учения о природе химической связи. Однако в ходе своего исследования Д. Н. Шигорин допускает ряд научных и методологических ошибок, которые могут оказать вредное влияние на развитие теоретических представлений в химии.

Д. Н. Шигорин совершенно справедливо считает, что абсолютизация и догматизация постулата об эквивалентности и положения о насыщаемости химических связей, на данном этапе развития химической теории, может принести только вред. Однако отстаивать такие положения, — по крайней мере, перед аудиторией специалистов в области органической химии — совершенно излишне. Вопрос о пересмотре равноценности химических связей и насыщаемости валентностей встал перед химиками-органиками еще в конце прошлого столетия. Исходя из необходимости истолкования ряда экспериментальных фактов, М. А Ильинский (1887 г.), а вслед за ним Тиле (1902 г.) выдвинули гипотезу «дробных атомностей», в которой был пересмотрен вопрос о насыщаемости валентностей у соединений, имеющих кратные связи. Эта гипотеза в том или ином виде использовалась в ряде последующих теоретических представлений в органической химии. Следствием этой гипотезы, в частности, явилось объяснение некоторых особенностей в реакционной способности диеновых соединений, а также возникновение учения о водородной связи.

Развитие органической химии также уже давно привело химиков к положению о неравноценности различных простых и различных двойных связей. Вряд ли возможно в настоящее время найти химика-органика, который не представлял бы отчетливо отличия простых углерод-углеродных связей в этане и гексафенилэтане, в ацетальдегиде и хлорале, а также двойных углерод-углеродных связей в этилене, тетрафенилэтилене, бутадиене и т. д.

Таким образом, опасности абсолютизации и догматизации положений о равноценности связей и насыщаемости валентностей, по крайней мере, в органической химии не существует. Можно только говорить о различном графическом изображении таких связей и о целесообразности отражения их особенностей в общем и в конкретных случаях.

В статье Д. Н. Шигорина главное внимание уделяется тому обстоятельству, что имеются различные σ- и различные π-связи. Как ему кажется, изучение этих отличий, т. е. изучение особенного, частного, должно принести наибольший успех химической теории.

Так, автор пишет: «Следует говорить о различных π-связях (π_1; π_2; π_3 и т. д.) так же, как мы говорим о различных σ-связях» (стр. 739).

«Связи в данной молекуле уже свои, особенные, качественно отличные от связей в другом соединении, хотя и имеют некоторые черты сходства» (стр. 744). Эта же мысль настойчиво проводится автором и в ряде других мест статьи.

Такая точка зрения на характер связей в молекуле является односторонней, ограниченной.

В теоретических исследованиях следует учитывать как физический, так и химический подход к вопросу о характере связей. Забвение одного из этих подходов и одностороннее преувеличение значения другого, без сомнения, будут препятствовать правильному решению вопроса. Так, например, физик, изучающий межатомные расстояния в непредельных соединениях, может придти к ошибочному выводу, что двойные связи в этилене, стироле, тетрафенилэтилене и бутадиене «качественно отличны», «хотя и имеют некоторые черты сходства». В действительности же в огромном большинстве случаев эти отличия не качественные, а чисто количественные, так как «качество», которое изучает физик,— это количество, в данном случае величина межатомного расстояния.

Иной подход к характеру связи у химика. В органической химии под двойной связью понимается такая углерод-углеродная связь, которая качественно отлична от простой связи по своей способности присоединять два эквивалента, например два атома водорода (без разрыва углерод-углеродной связи). Как и всякое определение вообще, такое определение двойной углерод-углеродной связи имеет свои недостатки и границы применения. Однако это обстоятельство, естественно, ни в какой мере не может снизить ценности химического подхода к вопросу о характере двойной связи. Главное его достоинство заключается в том, что в нем отражена всеобщая качественная специфика двойной связи, отличающая ее от простой углерод-углеродной связи.

Конечно, связи в данном соединении в какой-то мере отличаются от связей в других соединениях. Это бесспорная истина, но, как говорил Энгельс, «тощая истина». С такой истиной научной теории не построить. Если вместо всеобщей характеристики, скажем, двойной связи взять за основу положение о том, что двойные связи во всех соединениях качественно различны, как это делает Шигорин, органическая химия фактически перестанет быть наукой и превратится в груду фактического материала.

Во всякой научной теории, и в химической теории в частности, основными, главными являются положения, отражающие всеобщие закономерности, а подчиненными, второстепенными — положения, отражающие частное, единичное.

Разве, например, можно было бы создать анатомию человеческого тела, если бы главное внимание уделялось отличиям в строении тех или иных одноименных органов у различных людей? Разве смог бы И. П. Павлов создать учение о высшей нервной деятельности человека и животных, если бы он свое главное внимание направил не на открытие всеобщих закономерностей в работе коры головного мозга, а на изучение отличных, частных, единичных явлений?

Опуская всеобщее и выдвигая на первый план единичное и частное, Д. Н. Шигорин совершает серьезную методологическую ошибку. С таким методологическим подходом нельзя построить какую-либо диалектико-материалистическую теорию и химическую теорию, в частности.

Вторая крупная ошибка статьи Д. Н. Шигорина заключается в ложной оценке представлений о сопряжении связей в органической химии. Собственно говоря, эта ложная оценка опять-таки, главным образом, вытекает из уже рассмотренной методологически неверной позиции автора в вопросе о соотношении всеобщего и единичного в науке.

Д. Н. Шигорин пишет: «Основной порок существующих представлений о «сопряжении связей» состоит в предположении (иногда в завуалированной форме) о существовании неизменных ординарных и двойных связей в молекуле и о том, что якобы их взаимодействие обуславливает дополнительный «эффект сопряжения».

Таким образом, оказывается, что эффект сопряжения вызван взаимодействием несуществующих в данной молекуле связей. Так, например, утверждается, что существует «явление сопряжения» простой и двойной связи (σ-, π-сопряжение в молекуле пропилена):

$$H_2C = CH - CH_3$$

Наличие «сопряжения связей» обычно указывается стрелками:

$$H_2C = CH - CH_3$$

Ложно в этом представлении то, что первоначально допускается существование связей, которые для данной молекулы не реальны, а затем результатом их взаимодействия («сопряжением») «объясняются свойства реальных связей...»

И далее: «Взаимное влияние как непосредственно, так и опосредственно связанных атомов, групп, определяет химическую природу молекулы как целого. Связи в данной молекуле уже свои, особенные, качественно отличные от связей в другом соединении, хотя и имеют некоторые черты сходства» (стр. 743—744).

Отметим прежде всего, что Д. Н. Шигорин считает правильной теорию взаимного влияния В. В. Марковникова и не видит в ней никаких методологических пороков. Легко показать, что теория взаимного влияния методологически не отличается от представлений о сопряжении связей.

В общем виде В. В Марковников формулирует положение о взаимном влиянии следующим образом: «Если характер каждого сложного тела обуславливается характером и количеством его составных частей, то в свою очередь... характер каждого из составляющих сложное тело элементарных паев обуславливается свойствами того

элемента, с которым он вошел в соединение и, наоборот... Влияние... ослабляется по мере удаления их друг от друга в общей цепи химического действия» [1].

Характер взаимного влияния, иллюстрированный В. В. Марковниковым большим фактическим материалом, можно показать на примере молекулы анилина:



Здесь замещение водорода аммиака на бензольный остаток вызывает изменения в характере аминогруппы — она, например, становится менее основной, чем в аммиаке. В свою очередь, и бензольное кольцо после введения в него аминогруппы приобретает некоторые иные, отличные свойства от такового в молекуле бензола (например, повышенную реакционную способность к электрофильным реагентам). Без сомнения, изменения свойств аминогруппы и связанного с ней бензольного кольца обусловлены изменениями в их строении, которые возникли в результате взаимного влияния. Если стать на позицию Д. Н. Шигорина, занятую им в вопросе о сопряжении связей, то взаимного влияния, как явления, также не существует. Раз аминогруппа отлична от таковой в аммиаке, а бензольный остаток построен иначе, чем в молекуле бензола, следовательно, если быть логичным, по Д. Н. Шигорину, нельзя утверждать, что существует явление влияния аминогруппы на бензольное кольцо, и наоборот, так как первая уже не является собственно аминогруппой, а второе бензольным кольцом. По Д. Н. Шигорину, эти группы «в данной молекуле уже свои, особенные, качественно отличные» от таковых в других соединениях «хотя и имеют некоторые черты сходства». Следовательно, нельзя сопоставлять жирные и ароматические амины, не нужно отыскивать причины пониженной основности аминогруппы в анилине и т. д., не следует выяснять механизм взаимного влияния; каждая молекула состоит из специфичных, только ей присущих групп атомов, качественно отличных от таковых в других молекулах. Этим все объясняется. Разве можно назвать это развитием химической теории?

Рассматривая представления о сопряжении связей в органической химии, следует различать два вопроса: вопрос о сопряжении двойных связей и вопрос о сопряжении двух простых связей и простой связи с двойной.

Первый вопрос связан с давно и широко известным взаимодействием двух двойных связей, разделенных одной простой связью (например, $\overset{1}{C}=\overset{2}{C}-\overset{3}{C}=\overset{4}{C}$ или $\overset{1}{C}=\overset{2}{C}-\overset{3}{C}=\overset{4}{O}$). Это взаимодействие и носит название сопряжения; оно выражается в ряде химических и физических особенностей молекул, обладающих сопряженными системами двойных связей.

С химической стороны сопряжение двух двойных связей выражается прежде всего в реакциях 1,4-присоединения, а также в большей реакционной способности молекул, обладающих сопряженными двойными связями, сравнительно с молекулами, имеющими изолированные двойные связи.

С физической стороны сопряженные системы характеризуются некоторым понижением энергии образования, сравнительно с системами изолированных двойных связей, небольшим укорочением расстояния между 2 и 3 атомами и экзальтацией молекулярной рефракции.

Вряд ли можно сомневаться, что вопрос о сопряжении двойных связей имеет два аспекта: статический и динамический.

Статический эффект сопряжения заключается во взаимодействии двойных связей в покоящейся, нереагирующей молекуле. Именно этот эффект обуславливает, например, некоторое укорочение связи между 2 и 3 атомами в молекуле бутадиена $\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$, сравнительно с таковой, например, у бутилена $\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$.

С точки зрения Д. Н. Шигорина, явления сопряжения двойных связей в бутадиене нет, а есть только тот факт, что двойные связи бутадиена отличны от двойной связи в бутилене. Спрашивается, в силу чего возникает такое различие? Можно осуществить реальный переход от бутилена к бутадиену, пропуская, например, первый при высокой температуре над окисью хрома.

$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3} CH_2=CH-CH=CH_2+H_2.$$

В этой реакции мы отнимаем у соединения два атома водорода и создаем вторую двойную связь дополнительно к уже имеющейся. Однако в момент возникновения нового вещества, имевшаяся в молекуле этиленовая связь взаимодействует с вновь образующейся двойной связью, в результате чего меняется ее химический характер. Можно ли считать явлением изменение характера старой двойной связи (имевшейся в бутилене),

возникающее вследствие взаимодействия с новой двойной связью, которая появляется в результате реакции? Очевидно, что да. В этом смысле и говорят о статическом эффекте сопряжения, как явлении*.

Если вещество, имеющее сопряженную систему двойных связей, вступает в реакцию,— наряду со статическим эффектом проявляется динамический эффект сопряжения, который зачастую играет более важную роль,

$$\overset{-}{Br} + CH_2{=}CH-CH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow \underset{\displaystyle Br}{CH_2}-CH{=}CH-\underset{\displaystyle H}{CH_2}$$

Направление этого эффекта, т. е. направление электронных смещений в реагирующей молекуле, показано изогнутыми стрелками.

Вряд ли есть необходимость доказывать, что динамический эффект сопряжения безусловно представляет собой явление.

В отличие от широко известного в органической химии явления сопряжения двойных связей, представления о сопряжении двух простых связей (σ,σ-сопряжение) или простой и двойной связи (σ,π-сопряжение) развиты лишь в последние годы А. Н. Несмеяновым и его школой (см., например, [3])

Нам представляется, что ошибочная исходная позиция Д. Н. Шигорина в вопросе о сопряжении связей в значительной мере кроется в недооценке химического подхода к исследованию органического вещества. Физики обычно проводят исследование ограниченного числа органических веществ. Тщательная и продолжительная работа с немногими веществами дает возможность детально ознакомиться со многими подробностями строения этих веществ. Это громадное достоинство физического исследования может превратиться в недостаток, когда исследователь за отличиями, особенностями начинает упускать из вида всеобщее, когда, например, анилин, о-, м-, п-толуидины, отличие в строении которых несомненно имеется, начинают казаться в большей мере отличными, чем сходными.

Химики и, в частности, химики-органики исследуют огромное число органических соединений различных классов. Специфика их работы неизбежно заставляет их обращать внимание в первую очередь на всеобщее, присущее целым классам органических соединений. Без преувеличения можно сказать, что химик-органик в значительной мере мыслит аналогиями. Целесообразность такого метода мышления в огромном большинстве случаев подтверждается практикой. Так, например, обнаружив, что альдегиды способны конденсироваться с малоновым эфиром (за счет «подвижных» водородных атомов последнего), химик-органик уверенно распространяет эту реакцию, беря вместо малонового эфира циануксусный эфир, ацетоуксусный эфир, нитросоединения и т. п. Здесь он успешно руководствуется аналогией, использует подмеченное сходство этих, вообще говоря, различных соединений, которое заключается в наличии реакционноспособных метиленовых звеньев в молекуле. Излишне, конечно, говорить, что метод аналогии применим только в разумных границах.

Для успешного развития химической теории и, в частности, теории органической химии совершенно необходим синтез химического и физического подхода к исследованию вещества. Абсолютизация одного из этих методов и забвение другого ничего, кроме вреда, принести не могут; статья Д. Н. Шигорина как-раз дает пример недооценки химического метода исследования вещества.

Представления о сопряжении связей являются дальнейшим развитием проблемы взаимного влияния атомов в молекулах, поставленной А. М. Бутлеровым [2] и, особенно, В. В. Марковниковым [1]. Методологическая основа этих представлений, как и проблемы взаимного влияния атомов, заключается в нахождении общих закономерностей взаимного влияния атомов и связей в молекулах и объяснении при помощи этих общих закономерностей специфических, единичных, частных особенностей в строении и реакционной способности молекул. В дополнение к издавна применяемым в органической химии абстракциям — понятиям о функциональных группах (функциях) — в представлениях о сопряжении связей используются абстракции — понятия о двойной и простой углерод-углеродной связи. Следует, впрочем, отметить, что химики-органики, по сути дела, с успехом применяют эти абстракции уже в течение многих десятилетий.

То, что функциональные группы (функции) в органической химии, например гидроксильная функциональная группа, альдегидная функциональная группа, аминная функциональная группа и т. п., являются абстракциями,— очевидно. Так, например, гидроксильная группа в первичных спиртах по своему характеру заметно отличается

---

* Методологически аналогичные представления можно найти, например, в квантовой механике. Так, при возбуждении углеродного атома $1s^22s^22p^2 \longrightarrow 1s^22s2p^3$ образуются совершенно одинаковые электронные облака четырех валентных электронов. Это явление мы объясняем гибридизацией одного s- и трех p-электронов в момент возбуждения, хотя в самом возбужденном атоме C нет ни s-, ни p-электронов. Если отказаться от такого представления, пришлось бы, грубо говоря, закрыть квантовую механику.

от таковой в третичных спиртах, а еще более от гидроксильной группы в фенолах. Тем не менее химики, абстрагируясь от конкретных, частных, единичных особенностей гидроксильных групп в различных соединениях, берут то общее, что присуще всем гидроксильным группам, рассматривая их как одну функциональную группу (функцию).

Такие абстракции, как функциональные группы, дают возможность систематизировать весь огромный фактический материал органической химии, осмыслить его с единой общей точки зрения и успешно развивать органический синтез Если стать на методологическую позицию Д. Н. Шигорина, согласно которой, например, гидроксильная группа в каждом соединении будет своя, качественно отличная от таковой у других соединений, пришлось бы вовсе отказаться от понятия функциональных групп.

Нет сомнения, что отказ от таких абстракций привел бы органическую химию в состояние хаоса. Все сказанное по отношению к функциональным группам в равной мере относится к понятиям простой и двойной связи, которые являются столь же необходимыми абстракциями в органической химии.

Из вышеизложенного ясно, что критика представлений о сопряжении связей *, проведенная Д. Н. Шигориным, несостоятельна.

Неправильная позиция Д. Н. Шигорина обусловлена непониманием соотношения всеобщего и частного, абсолютизацией последнего и принижением первого, непониманием характера и роли абстракций в органической химии, полным игнорированием химического подхода к изучению органического вещества.

В заключение своей статьи Д. Н. Шигорин попытался дать свое истолкование некоторых важных вопросов строения и реакционной способности органических веществ. Главным недостатком этого раздела статьи является то обстоятельство, что автор излагает, например, ориентацию в бензольном ядре, строение и реакционную способность гетероциклических соединений и др. в стиле, весьма сходном с безапелляционным. В результате этого может создаться впечатление, что важнейшие вопросы этих проблем успешно решены автором. Результаты своего рассмотрения Д. Н. Шигорин совершенно не сравнивает с результатами, полученными при применении других подходов к решению данных вопросов (некоторые из таких подходов имеют широкое признание в органической химии).

В действительности же многие важнейшие вопросы рассматриваемых проблем просто опущены Д. Н. Шигориным, а ряд рассмотренных вопросов решен неправильно. Отметим некоторые из этих ошибок.

На стр. 748, сравнивая выходы мета-изомеров, получаемых при нитровании нитробензола, нитробензила и β-нитроэтилбензола, автор пишет: «Повидимому, должна существовать определенная зависимость между дипольным моментом заместителя и его способностью ориентировать входящую группу в соответствующее место бензольного кольца, при тех же внешних условиях. Этим можно также объяснить тот факт, что мета-ориентация уменьшается по мере отдаления группы от ядра».

В действительности же известно, что дипольные моменты первичных нитропроизводных нормальных парафинов очень близки друг к другу и составляют примерно 3,5—3,7 Д. Естественно, что дипольные моменты боковой цепи в нитробензиле и β-нитроэтилбензоле также должны быть примерно одинаковы. Если, по Д. Н. Шигорину, характер ориентации определяется дипольным моментом заместителя, то совершенно непонятно, почему при нитровании нитробензила образуется 48% мета-продукта, а при нитровании β-нитроэтилбензола — только 13% (здесь β-нитроэтильная группа ведет себя уже как ориентант 1-го рода). А между тем известно удовлетворительное объяснение этого явления с точки зрения представлений об индукционном влиянии, которое быстро затухает по цепи простых С—С-связей. Об этом объяснении Д. Н. Шигорин даже не упоминает.

На стр. 750, рассматривая строение пиридина, Д. Н. Шигорин приходит к правильному выводу о том, что β-углеродные атомы пиридинового кольца будут обладать большей ненасыщенностью, а следовательно, реакции электрофильного замещения (нитрование, галоидирование) будут происходит в β-положениях. Однако на стр. 749, применяя тот же метод рассуждения к строению и реакционной способности пятичленных гетероциклов, автор приходит к ошибочному выводу.

Рассматривая строение и реакционную способность пиррола, фурана и тиофена

```
H — C· —— C· — H
    |4      3|
    |5      2|
H — C·  1   C· — H
      \ ** /
        N
        |
        H
```

* Так как мы обсуждаем только общие научно-методологические вопросы, связанные с теоретическими представлениями о сопряжении связей, нет необходимости излагать конкретное научное содержание этих представлений. Этот вопрос изложен в ряде работ (см., например, [3]).

(мы воспроизводим здесь только формулу пиррола), автор пишет: «Особенностью этих соединений является то, что π-электроны атомов C_2, C_5 взаимодействуют не только с π-электронами углеродных атомов C_3, C_4, но и с электронными парами атомов N, O, S. Вследствие этого взаимодействие π-электронов атомов C_2, C_5 с π-электронами C_3, C_4 будет ослаблено, что должно привести к большей ненасыщенности у последних». Итак, более ненасыщенными у пятичленных гетероциклов будут β-углеродные атомы, и, следовательно, реакции электрофильного замещения должны идти в β-положениях. Разве неизвестно Д. Н. Шигорину, что реакции электрофильного замещения (нитрование, сульфирование, галоидирование) у пятичленных гетероциклов значительно легче идут в α-положениях? А если эти факты Д. Н. Шигорину известны, то зачем ему понадобилось теоретически доказывать обратное, не имеющее места в природе? Перечень ошибок и недостатков в рассмотрении Д. Н. Шигориным важных вопросов строения и реакционной способности органических веществ можно было бы продолжить. Однако уже из приведенного ясно, что такое рассмотрение не является удовлетворительным.

Опыт статьи Д. Н. Шигорина показывает, что для успешного развития химической теории необходимо тесное содружество химиков и физиков. Забвение и игнорирование химического подхода к исследованию органических веществ неизбежно приведет к досадным ошибкам и неудачам. Само собой разумеется, что химики-органики в своих теоретических работах, в свою очередь, должны как можно полнее использовать результаты физических исследований.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
4.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в органических соединениях. Казань, 1869, стр. 49 и 62.
2. А. М. Бутлеров, Z. f. Chem., 4, 519, 1861; Ученые записки Казанского университета, 1862.
3. А. Н. Несмеянов, Сопряжение простых связей, Ученые записки МГУ, вып. 132, 5, 1950.

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVI

2
ВЫПУСК

ФЕВРАЛЬ
1952

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVI

3
ВЫПУСК

МАРТ
1952

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVI

4
ВЫПУСК

АПРЕЛЬ
1952

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

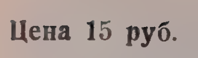
Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

СОДЕРЖАНИЕ

Т-03058 Подписано к печати 29/IV 1952 г. Печ. л. 12,33

Уч.-изд. л. 13,9 Формат бум. 70×108¹/₁₆. Бум. л. 4¹/₂. Заказ 128 Тираж 3650 экз.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10



Цена 15 руб.

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Т 03005 Подписано к печати 27.III.1952 Печ. л. 11,98 + 1 вклейка
Уч.-изд. л. 14,1 Формат бум. $70\times108^1/_{16}$. Бум. л. $4^3/_8$. Заказ 59. Тираж 3650 экз.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10


Цена 15 руб.

СОДЕРЖАНИЕ

Письма в редакцию

Т-00233 Подписано к печати 30/I 1952 г. Печ. л. 12,33 + 28 вклеек
Уч.-изд. 21,2 Формат бум. $70 \times 108^{1}/_{16}$. Бум. л. $4^{1}/_{2}$. Заказ 1616. Тираж 3600 экз.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер. д. 10

Цена 15 руб.

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Хроника

Т-00300 Подписано к печати 15/III 1952 г. Печ. л. 15,07 + 4 вклейки
Уч.-изд. л. 17,4. Формат бум. $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. $5^1/_2$. Заказ 9. Тир. 3650 экз.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 15 руб.